SÉRIE A. N° 2547
N° D'ORDRE 3419

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

J. MARCEL LARNAUDIE
Ingénieur des Arts et Manufactures

1re THÈSE - FORCES INTERATOMIQUES DU CYCLOHEXANE. SPECTRES D'ABSORPTION ET STRUCTURE DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

2e THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SOUTENUES LE 18 AVRIL 1953 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. CABANNES, Président

E. BAUER, A. KASTLER, } Examinateurs

1953.

LARNAUDIE (Marcel). - Forces interatomiques du cyclohexane. Spectres d'absorption et structure de quelques-uns de ses dérivés. *Paris*, 1953. In-4°, 132 p., fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1953.
Ser. A. 2.547. N° 3.419

LARNAUDIE (Marcel). - Forces interatomiques du cyclohexane. Spectres d'absorption et structure de quelques-uns de ses dérivés. *Paris*, 1953. In-4°, 132 p., fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1953.
Ser. A. 2.547. N° 3.419

LARNAUDIE (Marcel). - Forces interatomiques du cyclohexane. Spectres d'absorption et structure de quelques-uns de ses dérivés. *Paris*, 1953. In-4°, 132 p., fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1953.
Ser. A. 2.547. N° 3.419

LARNAUDIE (Marcel). - Forces interatomiques du cyclohexane. Spectres d'absorption et structure de quelques-uns de ses dérivés. *Paris*, 1953. In-4°, 132 p., fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1953.
Ser. A. 2.547. N° 3.419

SÉRIE A, N° 2547
N° D'ORDRE 3419

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

J. MARCEL LARNAUDIE
Ingénieur des Arts et Manufactures

1re THÈSE - FORCES INTERATOMIQUES DU CYCLOHEXANE. SPECTRES D'ABSORPTION ET STRUCTURE DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

2e THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SOUTENUES LE 18 AVRIL 1953 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. CABANNES, Président

E. BAUER, A. KASTLER, } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS ...	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY....	T	Physiologie comparée
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER .	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. DARMOIS ...	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
J. BOURCART ..	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL....	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Supérieure).
SCHAEFFER....	T	Physiologie des fonctions
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN ...	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie - Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
GAUTHERET ..	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
MAX MORAND .		Physique.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT ..	T	Chimie Biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC ...		Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie-Physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT ...		Electrochimie.
L'HÉRITIER ...		Génétique.
GRIVET	T	Radio Electricité.
PONCIN		Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL		Mathématiques générales.
QUELET.....		Chimie (P.C.B.).
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ..		Chimie appliquée.
CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT		Physique (P.C.B.).
WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
VASSY		Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES ..		Théories physiques.
M. PRUVOST ...	T	Géologie.
AMIEL		Chimie (P.C.B.).
HOCART		Minéralogie.
MACHEBŒUF ..		Microbiologie.
J.-P. MATHIEU .		Physique (P.C.B.).
COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
MAY		Biologie animale (P.C.B.).
CHOQUET		Calcul différentiel.
FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
GUINIER		Physique (P.C.B.).
JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. A. CHAPELET

PROFESSEURS

H. DELAS	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
P. LAPLAND	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. JARNOUX	T	Enseignement de Géométrie.
Robert LEVY	T	Physiologie comparée.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
POCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.
Mlle BLOCH-LIÉ	T	Théorie physiques.
PERRAUT	T	Anatomie et Histologie comparées.
CONDRE	T	Physiologie végétale.
GAPONIER	T	Géométrie supérieure.
PERRIN	T	Mécanique des fluides et aérodynamique.
LAMOUCHE	T	Paléobotanique.
TOUSSAINT	T	Technologie électrotechnique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
G. RIMBAUD	T	Hautes températures.
CHAVY	T	Microbiologie générale et Microbiologie médicale.
CROZE	T	Physique théorique et physique mathématique.
DUFOUR	T	Théorie mécanique.
VALLIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BERNARD	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. BARROIS	T	Géologie des gisements de minerais. Physique mathématique.
J. BOUROUET	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ADERER	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Mécanique.
PLATZOFF	T	Minéralogie.
CARAMÉRES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie synthétique.
BOULIGAND	T	Applications de l'Analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie analytique.
WYART	T	Minéralogie.
TIMÉRÉE	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUDIN	T	Physique quantique et radioélectricité.
MONNIER		Géographie régionale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
SCHAEFFER	T	Mécanique des fluides.
LAFFITTE	T	Chimie minérale.
PAYANS	T	Minéralogie générale.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COSSA	T	Géologie appliquée (P.C.B.).
LUBETZKI	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Géologie.
KASTLER	T	Physique.
CHATELET	T	Astrophysique et Théorie des nombres.
FRÉBERT	T	Géométrie.
VERDIER	T	Biologie physico-chimique.
ROUER	T	Chimie : Physique.
RYBERE		Géologie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LECAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique physique.
MAX SOREAU		Physique.
SOUCHAY		Physique.
PORTIER	T	Mécanique expérimentale des Fluides.
PAUTOV	T	Astronomie.
BONNAFOUX	T	Chimie minérale.
LAPORTE	T	Physique théorique et Théorie des Quanta.
JANET	T	Mécanique rationnelle.
PÉRÈS	T	Géodésie générale.
QUENEY	T	Géométrie et Géométrie différentielle.
GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
KERNOCKY		Biologie générale (P.C.B.).
DE CORVAC		Biologie générale (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THOMELIN		Physique du Globe.
AUDUBERT		Électrochimie.
LITBARTZER		Géométrie.
GARNIER	T	Radio Électricité.
POMEY		Mécanique des Fluides.
THIRY	T	Mécanique analytique.
GOUBEAU		Mathématiques générales.
CURIEN		Chimie (P.C.B.).
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMBETTON		Chimie appliquée.
CEVALIER		Geologie structurale et Géologie appliquée.
LEVEQUE	T	Pétrographie.
TITULAIRE		Physique (P.C.B.).
WERNER		Chimie (P.C.B.).
NAVOZOV	T	Physique (P.C.B.).
VANNE		Physique de l'atmosphère.
BERTHOUSOUZE		Théorie physique.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL		Chimie (P.C.B.).
BOCART		Minéralogie.
MARCHEBOIS		Microbiologie.
J.-P. MARTINET		Physique (P.C.B.).
COUVARAS		Biologie animale (P.C.B.).
GAY		Biologie animale (P.C.B.).
LAMOTTE		Calcul différentiel.
FLORANES		Biologie (P.C.B.).
DE FRONDA		Physique (P.C.B.).
TIXIER		Biologie (P.C.B.).

G. MONTEIL

INTRODUCTION

Le problème de la structure du cyclchexane a été posé, il y a plus de 60 ans, par SACHSE, lorsqu'il a émis l'hypothèse de l'existence des formes "en chaise" et "en bateau", plus stables que le cycle plan, puisqu'elles sont exemptes de tensions. Depuis, l'application de différentes méthodes physiques d'investigation a rallié tous les chercheurs à la forme en chaise : étude de la diffraction des rayons X sur les cristaux, diffraction électronique sur la vapeur, spectres de diffusion, spectres d'absorption infrarouge à l'état liquide, cristallisé et vapeur.

Un calcul des fréquences de vibration du cycle a été effectué par RAMSAY et SUTHERLAND en négligeant les atomes d'hydrogène. Mais si leurs résultats se rapprochent des nombres d'onde observés, les constantes de force de liaison qu'ils ont dû admettre s'écartent de 20 % des constantes habituellement adoptées pour les hydrocarbures aliphatiques saturés. Or, on s'attendrait à trouver les mêmes valeurs, puisque l'état électronique des atomes de carbone semble être identique. Nous avons donc pensé que des calculs approfondis effectués sur la molécule complète, et tenant compte non seulement des forces de liaison, mais aussi des interactions entre les liaisons voisines, pourraient seuls permettre d'évaluer exactement le potentiel moléculaire. Un autre résultat de ces calculs serait de fixer avec certitude la position des oscillations fondamentales, et d'expliquer l'ensemble des spectres de vibration. Une seule interprétation, dont nous n'avons eu connaissance qu'après notre travail, a été tentée par BECKETT, PITZER et SPITZER, mais aucun calcul n'y est joint. Elle se rapproche beaucoup de celle à laquelle nous avons été conduit.

L'étude rigoureuse des vibrations d'une molécule de 18 atomes, même très symétrique comme le cyclohexane, est complexe et nécessite l'emploi d'une théorie mathématique générale. Nous avons d'abord fait appel à la méthode d'ELIACHEVITCH, ensuite à celle, beaucoup plus systématique, de E.B. WILSON, qui nous a permis de retrouver nos premiers résultats. Mais les plus grandes difficultés se rencontrent pour l'obtention des constantes de force et des coordonnées normales, qui se heurte à une indétermination toujours difficile à lever. TORKINGTON a donné une solution particulière à ce problème, mais les calculs qu'il propose deviennent pénibles quand le nombre d'oscillations de la même classe de symétrie dépasse 4 ou 5. Nous développerons une méthode plus simple conduisant à cette même solution, au cours d'un exposé rapide de la théorie des vibrations et avant l'utilisation que nous en ferons. Mais on néglige, par ce procédé, des interactions parfois importantes. Nous proposons une méthode plus générale permettant d'en tenir compte assez facilement, du moins lorsque les interactions se limitent à 3 vibrations.

Les spectres du cyclohexane ayant ainsi pu être interprétés, et le potentiel moléculaire ramené à une valeur normale, nous avons abordé l'étude spectroscopique d'un certain nombre de ses dérivés à 1, 2 ou 6 substituants. Pour les premiers, de la forme $C_6H_{11}X$, dans lesquels X représente successivement D, CH_3, OH, F, Cl, Br, I, on pouvait espérer observer les modifications

...

progressives des spectres avec le poids, la polarité du substituant et la dissymétrie croissantes. On doit se demander, en premier lieu, si la configuration du cycle reste la même que celle du cyclohexane. La réponse est probablement affirmative d'après les travaux de HASSEL sur le chlorocyclohexane, et de BECKETT, PITZER, etc... sur le méthylcyclohexane. Dans ce cas, on peut prévoir deux stéréoisomères. Pourquoi n'ont-ils pas été séparés et d'ailleurs, existent-ils tous deux? Nous pourrons donner une réponse à cette question en démontrant l'existence, pour la plupart des monosubstitués, des deux isomères en équilibre, l'un d'eux étant d'ailleurs prépondérant.

Parmi les dérivés disubstitués, seules les structures des diméthylcyclohexanes, des cyclohexanediols et de quelques-uns de leurs éthers sont connues. Celles des dichloro- et dibromocyclohexanes par contre, qui faisaient l'objet de doutes, pourront, dans une certaine mesure, être précisées ici.

Mais les dérivés qui présentent le plus d'intérêt sont les hexachlorocyclohexanes, depuis la découverte des propriétés insecticides de l'un d'eux. La configuration spatiale des cinq isomères connus α, β, γ, δ, ε, est actuellement établie. Une étude spectrale pouvait donc être abordée. Nous l'avons tentée pour les isomères les plus symétriques, β et ε. La spectrographie infrarouge est d'ailleurs fréquemment utilisée pour le dosage des mélanges techniques des 5 isomères.

Nos recherches ont été effectuées dans le Service de Monsieur J. LECOMTE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, à qui nous exprimons notre profonde reconnaissance pour les conseils judicieux et l'aide constante qu'il nous a apportée.

Nous remercions également Monsieur le Professeur J. CABANNES de nous avoir accueilli au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, ainsi que la Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques PECHINEY, grâce à laquelle nous avons pu entreprendre ces études. Notre gratitude va en particulier à Monsieur FREJACQUES, Chef du Service des Recherches, et aux ingénieurs qui nous ont aidé dans la préparation de nos produits.

CHAPITRE I

VIBRATIONS MOLECULAIRES ET CONSTANTES DE FORCE

Le problème de la détermination de la fonction potentielle et des coordonnées normales est inséparable de celui de l'interprétation des spectres de vibration. En effet, s'il est en principe abordable par des calculs directs de mécanique ondulatoire, l'étude - très complexe - n'a été tentée que pour quelques molécules di- ou triatomiques, et les résultats n'ont été le plus souvent que grossièrement approchés.

C'est donc à partir des données spectroscopiques que l'on peut espérer évaluer les constantes de force. Un grand nombre d'auteurs se sont attachés à résoudre ce problème dans le cas des substances les plus simples. HERZBERG [46] résume les méthodes de calcul employées pour des molécules comptant jusqu'à 5 ou 6 atomes. Nous exposerons ici une théorie plus générale permettant en principe d'étudier des molécules quelconques.

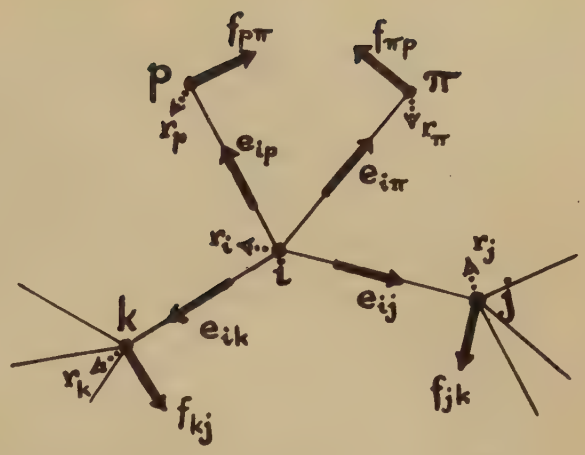
Il est bon de considérer le problème sous deux aspects : d'une part, interprétation des données spectrales par la prévision des fréquences de vibration; d'autre part, évaluation de la fonction potentielle.

1 - Calcul approximatif des fréquences fondamentales de vibration

Une structure étant choisie d'après les propriétés chimiques de la substance, on doit classer les différentes oscillations prévues, d'une part suivant leur symétrie, d'autre part en fonction des divers groupements d'atomes de la molécule. Pour les premiers calculs, il faudra le plus souvent admettre a priori une fonction potentielle approximative, dont les éléments seront fournis par l'étude de molécules comparables plus simples. On pourra ainsi évaluer les fréquences de vibration de la molécule complète, de l'un de ses groupements, ou simplement d'un squelette obtenu en supposant indéformables certaines parties. Un exemple de ce dernier cas serait le propane assimilé à trois masses (CH_3) - (CH_2) - (CH_3) ; de tels schémas sont désignés du nom de "molécules semi-rigides" par TAYLOR et PITZER [97] .

La résolution du problème général est possible grâce aux méthodes développées, à peu près en même temps, par M.A. ELIACHEVITCH [25] et par E.B. WILSON [105] . Ces deux théories se ramènent facilement l'une à l'autre. Nous exposerons la seconde, plus concise et plus facile à manier, avec les notations que nous utiliserons plus tard dans nos applications.

...



Soit une molécule finie formée de n atomes i, j, k, p, π, ... et telle qu'aucun atome i ne soit aligné avec 2 autres j et k auxquels il est directement lié. Définissons les déplacements atomiques par des vecteurs r_i, r_j, r_k ... que nous supposerons infiniment petits par rapport aux dimensions moléculaires, ce qui est approximativement réalisé au cours des vibrations. Nous les rapporterons à un système de coordonnées appelées "de déplacement de valence", directement liées aux allongements des liaisons et aux variations des angles de valence.

Appelons s_{ij} et q_{ij} respectivement la longueur de la liaison ij et sa variation,
a_i^{jk} et α_i^{jk} l'angle de valence (ij, ik) et sa variation,
e_{ij} un vecteur unitaire dirigé de i vers j,
f_{jk} un vecteur unitaire du plan ijk, normal à e_{ij} et tel que l'on ait $f_{jk} \cdot e_{ik} > 0$

Les composantes R_t des r_i dans le système de déplacement de valence seront données par des relations telles que :

$$(1) \qquad R_t = \sum_{i=1}^{n} B_{ti} \cdot r_i$$

qui prennent la forme :

$$(2) \qquad \begin{cases} q_{ij} = (r_j - r_i)\, e_{ij} \\ \alpha_i^{jk} = (r_i - r_j)\, f_{jk}/s_{ij} + (r_i - r_k)\, f_{kj}/s_{ik} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Les vecteurs f_{jk}, introduits par ELIACHEVITCH, permettent de mettre en équation ou de se représenter facilement les mouvements atomiques, mais sont inutiles, les e_{ij} suffisant à déterminer la structure de la molécule au repos. La seconde relation (2) peut en effet s'écrire :

$$(3) \qquad \alpha_i^{jk} = (r_i - r_j)\, \frac{e_{ik} - e_{ij} \cos a_i^{jk}}{s_{ij} \sin a_i^{jk}} + (r_i - r_k)\, \frac{e_{ij} - e_{ik} \cos a_i^{jk}}{s_{ik} \sin a_i^{jk}}$$

Les vecteurs B_{ti} de (1) s'obtiennent alors aisément :

$$(4) \qquad \begin{cases} B(q_{ij}, i) = -e_{ij} \\ B(q_{ij}, j) = e_{ij} \\ B(q_{ij}, n) = 0 \quad \text{si } n \neq i, j \\ B(\alpha_i^{jk}, j) = -\dfrac{e_{ik} - e_{ij} \cos a_i^{jk}}{s_{ij} \sin a_i^{jk}} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

et une grande partie d'entre eux sont nuls.

...

L'énergie cinétique peut s'exprimer assez facilement en fonction des vitesses correspondant aux coordonnées R_t :

$$(5) \qquad 2T = \sum_{t,t'=1}^{n} \dot{R}_t \dot{R}_{t'} (G^{-1})_{tt'}$$

Dans cette formule G est une matrice de terme général :

$$(6) \qquad G_{tt'} = \sum_{i=1}^{n} \frac{B_{ti} B_{t'i}}{m_i}$$

m_i étant la masse de l'atome i , et $(G^{-1})_{tt'}$ le terme général de la matrice inverse de G.

WILSON démontre avec rigueur cette proposition. Nous la justifierons d'une manière différente. Convenons de représenter par des symboles fléchés des matrices de vecteurs telles que :

$$(7) \qquad \vec{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_i \\ \vdots \\ r_n \end{pmatrix} \qquad (8) \qquad \vec{B} = \begin{pmatrix} B_{1,1} & \cdots & B_{1,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{i,1} & \cdots & B_{i,n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{3n,1} & \cdots & B_{3n,n} \end{pmatrix}$$

Ces matrices ne sont que la contraction des matrices des coordonnées de ces vecteurs, rapportés à un repère orthonormé de l'espace de configuration à 3n dimensions de la molécule :

$$(7') \qquad r = \begin{pmatrix} r_{1x_1} \\ r_{1y_1} \\ r_{1z_1} \\ \cdots \\ \cdots \\ r_{nx_n} \\ r_{ny_n} \\ r_{nz_n} \end{pmatrix} \qquad (8') \qquad B = \begin{pmatrix} B_{1,x_1} & B_{1,y_1} & B_{1,z_1} & \cdots & B_{1,z_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{i,x_1} & B_{i,y_1} & B_{i,z_1} & \cdots & B_{i,z_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{3n,x_1} & B_{3n,y_1} & B_{3n,z_1} & \cdots & B_{3n,z_n} \end{pmatrix}$$

La relation (1) s'exprime alors simplement :

$$(9) \qquad R = \vec{B}.\vec{r}$$

R étant la matrice-colonne des coordonnées de déplacement de valence, auxquelles on adjoint les 6 coordonnées externes de translation et de rotation de la molécule supposée rigide. $\vec{B}$, équivalente à une matrice carrée de dimensions 3n, peut être inversée, et l'on a :

$$(9') \qquad \vec{r} = \vec{B}^{-1}.R$$

D'autre part, l'énergie cinétique s'écrit :

$$(10) \qquad 2T = \dot{\vec{r}}' m \dot{\vec{r}}$$

...

en fonction de la matrice-colonne des vitesses $\dot{\vec{r}}$, de sa transposée $\dot{\vec{r}}'$, et des masses des particules :

$$m = \mathrm{diag}\,(m_1\ m_2 \dots m_n)$$

(10) s'écrit :

$$2T = \dot{R}'(\vec{B}^{-1})'\, m\, \vec{B}^{-1}\dot{R}$$

ou encore (11)

$$2T = \dot{R}'\, G^{-1}\dot{R}$$

avec (12)

$$G = \vec{B}\,\mu\,\vec{B}'$$

μ est l'inverse de m :

$$\mu = \mathrm{diag}\,(\,1/m_1 \dots 1/m_i \dots 1/m_n\,)$$

Notre formule (12), équivalente à (6), a l'avantage de séparer l'influence de la structure géométrique représentée par $\vec{B}$, et celle des masses atomiques (μ), sur l'énergie cinétique.

L'énergie potentielle est également une fonction quadratique de l'ensemble des coordonnées de déplacement de valence :

(13)
$$2V = R'FR = \sum_{t,t'=1}^{n} F_{tt'} R_t R_{t'}$$

Cette expression présente quelques inconvénients : il est assez difficile de se représenter la signification de certaines interactions liaison-liaison, liaison-angle ou angle-angle, en particulier par rapport aux déformations des orbitales consécutives aux déplacements atomiques. Et on pourrait estimer qu'un champ d'UREY-BRADLEY [102] , tenant compte non plus des interactions ci-dessus, mais des actions directes entre atomes non liés, serait plus indiqué. En réalité, ces actions pourraient assez bien être déduites de nos constantes de déformation angulaire. D'autre part, les calculs effectués avec la formule (13) gagnent en généralité et en simplicité (Un champ d'UREY-BRADLEY donnerait des termes linéaires par rapport aux coordonnées, en plus des termes quadratiques).

On pourra également reprocher à cette théorie de ne pas tenir compte de l'anharmonicité des vibrations par des termes du 3e et du 4e degré. Mais en général, il n'existe aucune certitude sur les harmoniques dans le cas des molécules complexes. D'autre part, il serait illusoire d'introduire de faibles termes correctifs, lorsqu'on hésite encore sur l'ordre de grandeur et le signe de la plupart des interactions.

Les équations de LAGRANGE, appliquées à (11) et (13), donnent, en supposant les oscillations harmoniques, l'équation séculaire :

(14)
$$\left| F - 4\pi^2\nu^2c^2\, G^{-1} \right| = 0$$

ou (14')
$$\left| FG - 4\pi^2\nu^2c^2\, E \right| = 0$$

E étant la matrice unité de dimensions convenables.

La résolution d'une telle équation, c'est-à-dire la recherche du spectre de la matrice $C = FG$ pourrait s'effectuer par développement de l'équation sous

...

forme algébrique [105] , ce qui représente un travail fastidieux. On peut aussi opérer par des approximations successives et obtenir en même temps les coordonnées normales [29] , ou enfin utiliser des appareils électriques conçus à cet effet [12,55] . (*)

Dans nos applications, les éléments diagonaux étant presque toujours nettement prépondérants, nous avons obtenu une précision suffisante par la formule :

$$\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \nu_k^2 = G_{kk} + \sum_i \frac{G_{ki} G_{ik}}{G_{kk} - G_{ii}} \tag{15}$$

Celle-ci n'est applicable que si l'équation n'a pas de racines multiples ou trop rapprochées. L'équation correspondant à une classe de vibrations dégénérées devra donc être auparavant simplifiée, comme nous le verrons bientôt. Dans les cas fort rares de dégénérescence accidentelle entre deux oscillations de la même classe de symétrie, on sait qu'il peut se produire des phénomènes secondaires (résonances) que nous n'envisagerons pas ici.

Coordonnées symétriques.

Chaque fois que l'on étudie une molécule possédant une certaine symétrie, on a intérêt à utiliser un système de "coordonnées internes symétriques". Nous définirons celles-ci comme formant une base pour une représentation irréductible du groupe ponctuel de la molécule. On sait en effet que le groupe des opérations de recouvrement d'une molécule se divise en plusieurs sous-groupes, chacun d'eux correspondant à un mode de symétrie des vibrations. Chaque coordonnée symétrique appartient à un mode et reste invariante pour tout mouvement des particules en accord avec ce mode.

Entre autres auteurs, ROSENTHAL et MURPHY [88] , WILSON [105] , KILPATRICK [50] , NIELSEN et BERRYMAN [77] ont donné des méthodes pour leur choix. Elles se présentent sous forme de combinaisons linéaires des coordonnées de déplacement de valence:

$$\mathcal{R}_u = \sum_t U_{ut} R_t \qquad \text{ou} \qquad \mathcal{R} = UR \tag{16}$$

Si on a choisi U orthogonale ($U' = U^{-1}$), l'énergie cinétique conservera la même forme que dans (11) :

$$2T = \dot{\mathcal{R}}' \mathcal{G}^{-1} \dot{\mathcal{R}} \tag{17}$$

...

(*) Dans ce but, il est quelquefois plus commode de modifier légèrement l'équation séculaire, en remarquant que, si $\vec{p}$ est le moment conjugué de $\vec{r}$, et P celui de R, on a :

$$2T = \vec{p}'\mu\vec{p} = P'\vec{B}\mu\vec{B}'P = P'GP$$

D'où, par application des équations d'HAMILTON, la nouvelle équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} 2\pi\nu c E & G \\ F & 2\pi\nu c E \end{vmatrix} = 0$$

forme plus adaptée à certaines calculatrices [104] .

la nouvelle matrice étant donnée par :

$$(18) \qquad \mathcal{G} = UGU' = (U\vec{B})\,\mu\,(U\vec{B})'$$

Le potentiel peut être exprimé en fonction des nouvelles coordonnées :

$$(19) \qquad 2V = \mathcal{R}'\mathcal{F}\mathcal{R}$$

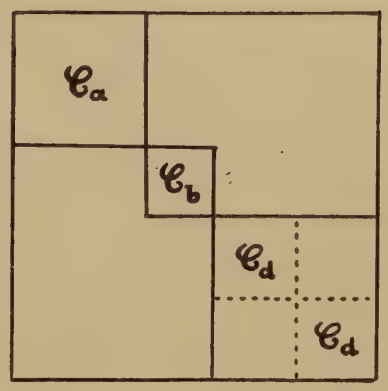
$\mathcal{F}$ satisfaisant à la relation :

$$(20) \qquad \mathcal{F} = UFU'$$

La nouvelle équation séculaire a la même forme que l'ancienne :

$$(21) \qquad |\mathcal{F}\mathcal{G} - \lambda E| = 0$$

mais les matrices $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$ et $\mathcal{C} = \mathcal{F}\mathcal{G}$ se scindent en sous-matrices, réduisant l'équation (21) à une série d'équations de degré moindre. En effet,(*) les énergies cinétique et potentielle doivent rester invariantes, lorsqu'on fait subir à la molécule une quelconque opération de recouvrement. Si $\mathcal{R}_i$ et $\mathcal{R}_j$ appartiennent à deux sous-groupes différents, on peut toujours trouver une opération qui laisse $\mathcal{R}_i$ invariant et qui transforme $\mathcal{R}_j$, par exemple en $-\mathcal{R}_j$. Pour que (17) et (19) ne varient pas, il faut que :



$$\mathcal{F}_{ij} = 0 \qquad (\mathcal{G}_{ij})^{-1} = 0 \quad \text{donc aussi} \quad \mathcal{G}_{ij} = 0$$

Ceci suppose le sous-groupe non dégénéré. Dans le cas d'un sous-groupe doublement, triplement... dégénéré, la matrice $\mathcal{C}$ correspondante se divise en deux, trois... sous-matrices $\mathcal{C}_d$ identiques; l'équation $|\mathcal{C}_d - \lambda E| = 0$ n'aura alors pas de racine multiple.

Coordonnées surabondantes

Le nombre de coordonnées de déplacement de valence est très souvent supérieur au nombre d'oscillations internes attendues. En d'autres termes, toutes les coordonnées R_t ne sont pas indépendantes. Il faut tenir compte de ce fait dans le choix des coordonnées symétriques, que l'on prendra au nombre de 3n - 6 (ou 3n - 5 pour les molécules linéaires). Elles peuvent être choisies d'une infinité de façons; en effet, toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs coordonnées symétriques d'un même mode est encore une coordonnée symétrique de ce mode. Enfin on a intérêt, lorsque c'est possible, à les prendre orthogonales entre elles, car la matrice énergie cinétique est alors diagonale.

...

(*) Nous empruntons la démonstration suivante à HERZBERG [46] .

2 - Problème de la détermination de la fonction potentielle et des coordonnées normales -

Nous avons envisagé jusqu'à présent le calcul des fréquences en supposant connues ou du moins admises, les constantes de force. Les coordonnées normales sont alors relativement faciles à calculer, comme le montre WILSON [105] et la solution est unique. Signalons toutefois qu'on peut avoir pris des constantes inexactes et trouver des fréquences de vibration justes : les coordonnées normales obtenues avec ces constantes seront naturellement fausses.

Mais le problème le plus intéressant à notre avis est l'inverse de celui traité dans les pages qui précèdent. Nous l'énoncerons : Lorsque la répartition des fréquences expérimentales a pu être faite entre les différentes oscillations prévues, est-il possible d'évaluer le potentiel moléculaire ? Nous allons établir des expressions montrant qu'il ne peut être fixé sans ambiguïté, à partir des seules données spectrales.

Prenons l'équation séculaire sous sa forme :

$$(14) \qquad \left| F - \lambda G^{-1} \right| = 0$$

La relation (12) permet d'écrire :

$$G^{-1} = \vec{B}'^{-1} \mu^{-1} \vec{B}^{-1}$$

et (14) devient, μ étant diagonale :

$$(22) \qquad \left| F - \vec{B}'^{-1} \mu^{-\frac{1}{2}} \lambda \mu^{-\frac{1}{2}} \vec{B}^{-1} \right| = 0$$

ou

$$(22') \qquad \left| \mu^{\frac{1}{2}} \vec{B}' F \vec{B} \mu^{\frac{1}{2}} - \lambda E \right| = 0$$

Cette équation déterminantale exprime que la matrice $\mu^{\frac{1}{2}} \vec{B}' F \vec{B} \mu^{\frac{1}{2}}$ a pour valeurs propres, les fréquences fondamentales λ_k. Il existe donc une transformation orthogonale $\vec{A}$, qui, appliquée à cette matrice, donne Λ, matrice diagonale des valeurs spectrales, y compris les 6 valeurs nulles des translations et rotations de la molécule :

$$\vec{A} \mu^{\frac{1}{2}} \vec{B}' F \vec{B} \mu^{\frac{1}{2}} \vec{A}' = \Lambda = \mathrm{diag}\,(\lambda_1 \dots \lambda_{3n-6}\ 0 \dots 0)$$

$\vec{A}$ est une matrice orthogonale pouvant, comme $\vec{B}$, s'écrire indifféremment avec des éléments vectoriels ou scalaires.

$$(23) \qquad \vec{A} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{1,n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{3n,1} & & A_{3n,n} \end{bmatrix} \quad \text{contraction de} \quad (23') \qquad A = \begin{bmatrix} A_{1,x_1} & A_{1,y_1} & A_{1,z_1} & \dots & A_{1,z_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{3n,x_1} & \dots & \dots & \dots & A_{3n,z_n} \end{bmatrix}$$

L'expression générale de F sera alors :

$$(24) \qquad F = \vec{B}'^{-1} \mu^{-\frac{1}{2}} \vec{A}' \Lambda \vec{A} \mu^{-\frac{1}{2}} \vec{B}^{-1}$$

...

Lorsqu'on utilise des coordonnées symétriques, il suffit de remplacer dans (24), $\vec{B}$ par $U\vec{B}$:

$$(25) \qquad \mathcal{F} = U\vec{B}'^{-1}\mu^{-\frac{1}{2}}\vec{A}'\Lambda\vec{A}\mu^{-\frac{1}{2}}\vec{B}^{-1}U'$$

Or, nous montrerons bientôt que si les coordonnées normales sont données par les lignes d'une matrice X, on a :

$$\mathcal{F} = X'\Lambda X$$

La matrice X s'écrira donc :

$$(26) \qquad X = \vec{A}\mu^{-\frac{1}{2}}\vec{B}^{-1}U'$$

Les formules (25) et (26) permettent d'évaluer les influences respectives des masses atomiques (μ), de la structure ($\vec{B}$) et des données spectrales (Λ) sur le potentiel et sur les coordonnées normales.

Mais $\mathcal{F}$ n'est pas complètement déterminé; il contient des paramètres arbitraires au nombre de $\sum_M \frac{p(p-1)}{2}$, si p est l'ordre du mode M de symétrie. En effet, nous ne disposons que de $\sum_M p$ fréquences pour déterminer $\sum_M \frac{p(p+1)}{2}$ constantes de force (*). Ce résultat peut se retrouver ici, mais n'est pas directement visible sur $\vec{A}$. Les coordonnées normales étant des coordonnées symétriques particulières, la matrice X exprimant les premières en fonction des secondes, doit se scinder en sous-matrices carrées correspondant aux différents modes, et centrées sur la diagonale principale. Pour cela, il faut et suffit que :

$$(27) \qquad \vec{A} = \vec{S}U$$

$\vec{S}$ étant une matrice orthogonale, elle-même scindée en sous-matrices.

Le nombre de paramètres arbitraires est donc confirmé, et ils pourraient au besoin être explicités.

Utilisation des isotopes -

On peut obtenir des relations supplémentaires grâce à des molécules isotopiques. En effet, leur potentiel reste le même, puisque la répartition électronique ne change pas [39,92]; par conséquent, le nombre d'inconnues ne varie pas, mais celui des fréquences expérimentales augmente. En général, cette méthode n'est pas d'un grand secours, lorsque les isotopes employés possèdent des masses voisines. Le cas le plus intéressant est celui de la substitution du deutérium à l'hydrogène. Nous avons traité deux exemples simples montrant que l'on peut ainsi limiter l'indétermination. Ces deux études, relatives à l'eau et à l'hydrogène sulfuré, bien qu'en dehors de notre programme, préciseront ce que l'on peut attendre des comparaisons isotopiques et introduiront une hypothèse qui nous sera très utile dans la suite.

...

(*) Les modes dégénérés ne sont évidemment comptés qu'une fois.

1 - Oscillations symétriques de H_2O et de D_2O

Pour chaque molécule, nous ne disposons que de deux fréquences λ_1 et λ_2 pour déterminer trois éléments de F : f_{11}, f_{12} et f_{22}. Le point représentatif du potentiel se situe donc sur une courbe dans l'espace f_{11}, f_{12}, f_{22}. Cette courbe est une ellipse du plan

$$f_{11} g_{11} + 2 f_{12} g_{12} + f_{22} g_{22} = \lambda_1 + \lambda_2$$

les g étant les éléments de la matrice G.(*) Nous en avons représenté les deux projections sur les plans f_{11}, f_{12} et f_{22}, f_{12} (fig. 1). On constate que les deux ellipses relatives à H_2O et à D_2O sont assez rapprochées l'une de l'autre, surtout aux environs des deux points aa' et bb'. Le premier ne conduisant pas à des valeurs acceptables, c'est bb' qui correspond à la réalité. Cette solution donne les constantes suivantes, exprimées en 10^5 dynes/cm : (**)

$$f_{OH} = 8{,}5 \qquad \varphi_{HOH} = 0{,}85\ \text{Å}^2 \qquad g_{OH_1/OH_2} = -0{,}35 \qquad \gamma_{OH/HOH} = 1{,}4\ \text{Å}$$

DENNISON [19] obtient pour les mêmes constantes, sans indiquer sa méthode de calcul :

8,43 0,77 Å² -0,10 0,25 Å

Seules, les deux valeurs de γ diffèrent sensiblement. Mais notons qu'un très léger décalage de nos ellipses donnerait par exemple le point $\beta\beta'$, qui conduit à :

8,6 0,70 Å² -0,25 0,40 Å

Les valeurs obtenues sont très voisines des solutions particulières correspondant à f_{11} maximum, qui satisfont à l'équation :

$$(FG)_{12} = f_{11} g_{12} + f_{12} g_{22} = 0$$

Ces solutions sont représentées par les points hh' pour H_2O et dd' pour D_2O, très proches de $\beta\beta'$.

On constate également, d'après la forme des courbes, que les constantes f_{OH} et φ_{HOH} sont fixées avec une bonne précision relative, alors que les interactions sont plus incertaines.

...

(*) Nous avons utilisé les niveaux zéro d'énergie donnés par HERZBERG pour les molécules libres, en tenant compte de l'anharmonicité :

H_2O : $\nu_1 = 3825{,}3\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 1653{,}9$ $\nu_3 = 3935{,}6$ $m_H = 1{,}008$ $m_O = 16{,}000$ $m_D = 2{,}015$

D_2O : $\nu_1 = 2757{,}9$ $\nu_2 = 1210{,}2$ $\nu_3 = 2885{,}1$ $(OH_1, OH_2) = (OD_1, OD_2) = 105°$

Les valeurs correspondantes ne sont malheureusement pas connues pour HOD.

(**) Ces constantes sont liées à f_{11}, f_{12}, f_{22} et f_{33} (relative à la vibration antisymétrique OH) par les relations :

$$f_{OH} = \tfrac{1}{2}(f_{11} + f_{33}) \qquad \varphi_{HOH} = f_{22} \qquad g_{OH_1/OH_2} = \tfrac{1}{2}(f_{11} - f_{33}) \qquad \gamma_{OH/HOH} = \sqrt{2}\, f_{12}$$

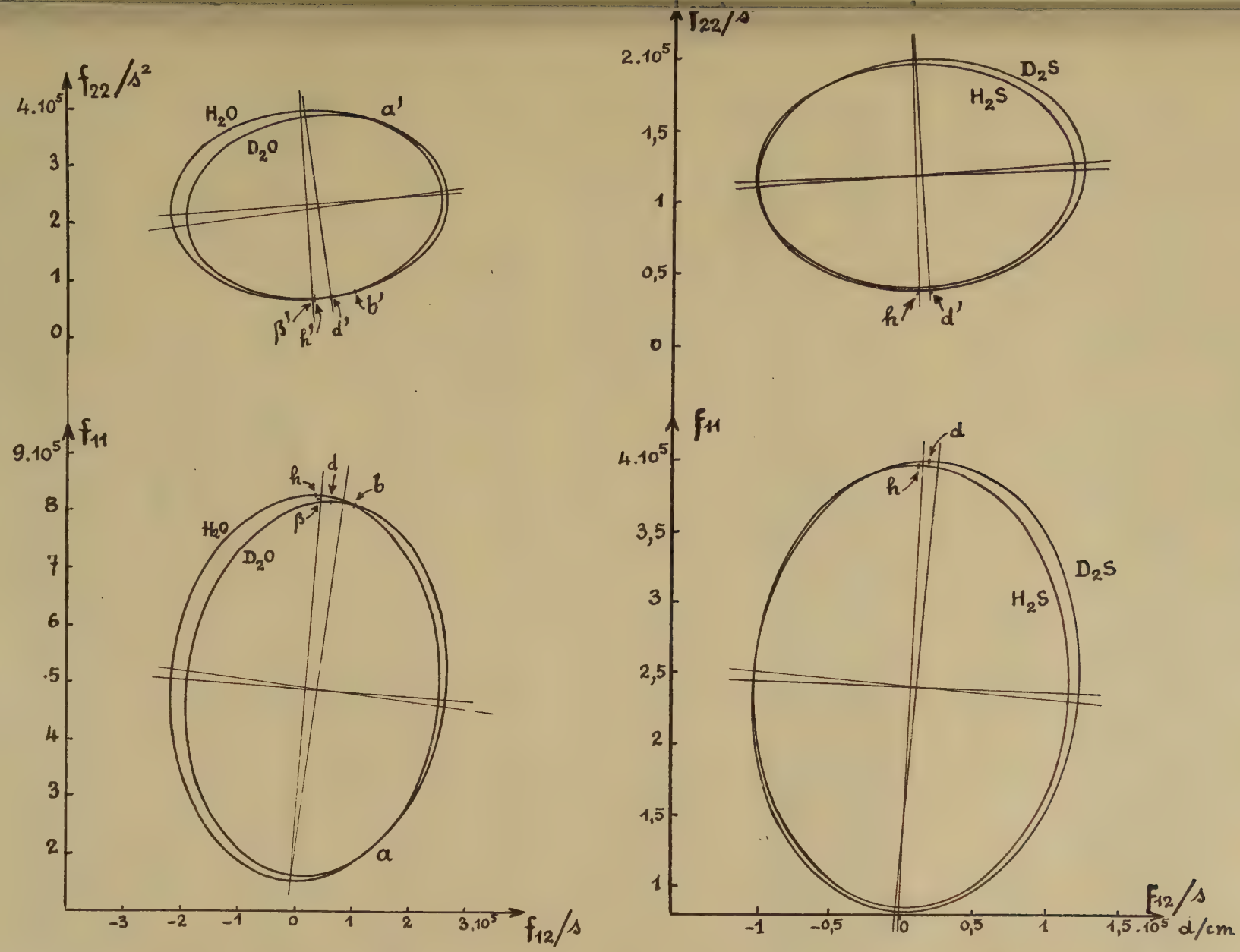


fig 1 - **Détermination des constantes de force de H_2O et H_2S**

II - Oscillations symétriques de H_2S et de D_2S.

Ces molécules ont été traitées de la même manière que H_2O et D_2O, et conduisent aux ellipses que nous reproduisons (fig. 1, partie droite) (*). Elles sont très rapprochées l'une de l'autre, si bien qu'il est difficile de choisir une solution. Pourtant on constate que les points particuliers hh' pour H_2S et dd' pour D_2S, pour lesquels f_{11} est maximum, sont, ici aussi, très rapprochés l'un de l'autre. Ils conduisent aux valeurs (en 10^5 d/cm) :

$$f_{SH} = 3{,}96 \qquad \varphi_{HSH} = 0{,}40\,\text{Å}^2 \qquad g_{SH_1/SH_2} = 0{,}0 \qquad \gamma_{SH/HSH} = 0{,}15\,\text{Å}$$

DUCHESNE et BURNELLE [23] optent pour les constantes :

$$4{,}01 \qquad 0{,}43\,\text{Å}^2 \qquad -0{,}03 \qquad 0{,}2\,\text{Å}$$

Ces résultats montrent que des comparaisons avec des molécules deutérées peuvent présenter de l'intérêt, sans toujours lever l'incertitude. La solution f_{11} maximum, qui semble s'imposer ici, peut aussi être définie de la manière suivante : Au cours de la déformation de l'angle (H-O-H par exemple), il n'y a pas d'allongement de la liaison (O-H). En revanche, l'oscillation fondamentale correspondant à la vibration symétrique de valence, contient une part de déformation angulaire.

Cette solution particulière a déjà été proposée par GLOCKER et TUNG [36] et par TORKINGTON [98, 99]. Nous avons voulu ici la soumettre à une confirmation non encore signalée, mais qu'il serait intéressant d'étendre à d'autres groupes de molécules. Il est possible de développer une généralisation à des équations de degré supérieur; c'est ce que nous allons exposer maintenant, avec une méthode de calcul qui nous est personnelle.

3 - Solution dans l'hypothèse de la rigidité progressive de la molécule -

Désignons par Q la matrice-colonne des coordonnées normales, définie par rapport à la matrice-colonne $\mathcal{R}$ des coordonnées symétriques, par la relation :

$$(28) \qquad \mathcal{R} = W\,Q \qquad \text{ou} \qquad (29) \qquad Q = X\,\mathcal{R}$$

$W = X^{-1}$ étant la matrice de passage, non orthogonale en général; on a par définition des coordonnées normales :

$$(30) \qquad 2T = \sum_i \dot{Q}_i^2 = \dot{Q}'\dot{Q}$$

$$(31) \qquad 2V = Q'\Lambda Q$$

...

(*) En l'absence de données sur l'anharmonicité, nous avons utilisé les nombres d'onde proposés par ALLEN, CROSS et KING [1] et LOHMAN, REDING et HORNIG [66] :

H_2S : $\nu_1 = 2611$ $\nu_2 = 1183$ $\nu_3 = 2626$ D_2S : $\nu_1 = 1892$ $\nu_2 = 855$ $\nu_3 = 1900$

H-S-H = D-S-D = 92°16' $m_S = 32{,}07$

Mais (17) et (19) peuvent s'écrire :

$$2T = \dot{\mathcal{R}}'\mathcal{G}^{-1}\dot{\mathcal{R}} = \dot{Q}'W'\mathcal{G}^{-1}W\dot{Q}$$
$$2V = \mathcal{R}'\mathcal{F}\mathcal{R} = Q'W'\mathcal{F}WQ$$

ce qui entraîne :

$$W'\mathcal{G}^{-1}W = E \qquad\qquad W'\mathcal{F}W = \Lambda$$

ou encore :

$$(32) \quad \mathcal{G} = WW' \qquad\qquad (33) \quad \mathcal{F} = X'\Lambda X$$

On vérifie facilement que ces deux relations sont équivalentes à l'équation séculaire, et on voit, une fois de plus, que, connaissant seulement $\mathcal{G}$ et Λ, on ne peut déterminer X, W et $\mathcal{F}$.

Une solution simple peut pourtant être imaginée [58]. Les matrices $\mathcal{R}$, $\mathcal{F}, \mathcal{G}, Q, W, X, \Lambda$ se subdivisent en autant de sous-matrices qu'il existe de modes de symétrie, comme nous l'avons déjà signalé. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à un seul mode, en employant les symboles ci-dessus pour les sous-matrices correspondantes, dans lesquelles nous supposerons lignes et colonnes classées dans l'ordre des oscillations de fréquences décroissantes.

Fixons les $p(p-1)/2$ paramètres en annulant tous les termes de W situés au-dessus de la diagonale principale. L'expression (32) permet alors de calculer numériquement W par récurrence :

$$\begin{aligned} w_{11}^2 &= g_{11} \\ w_{11}w_{21} &= g_{21} \\ &\cdots\cdots \\ w_{21}^2 + w_{22}^2 &= g_{22} \\ w_{21}w_{31} + w_{22}w_{32} &= g_{32} \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

$$W = \begin{pmatrix} w_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ w_{21} & w_{22} & & \vdots \\ \cdots & \cdots & \ddots & \\ w_{i1} & \cdots & w_{ii} & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ w_{p1} & \cdots & \cdots & w_{pp} \end{pmatrix}$$

la relation générale est la suivante :

$$(34) \quad \sum_{\alpha=1}^{i} w_{i\alpha}w_{j\alpha} = g_{ij} \quad \text{avec} \quad i \leq j \quad (i = 1, 2, \ldots j \; ; \; j = 1, 2, \ldots p)$$

On détermine tout aussi facilement la matrice inverse X par $XW = E$:

$$\begin{aligned} x_{11}w_{11} &= 1 \\ x_{22}w_{22} &= 1 \\ x_{21}w_{11} + x_{22}w_{21} &= 0 \\ x_{33}w_{33} &= 1 \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ x_{21} & x_{22} & & \vdots \\ \cdots & \cdots & \ddots & \\ x_{i1} & \cdots & x_{ii} & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{p1} & \cdots & \cdots & x_{pp} \end{pmatrix}$$

la relation générale étant ici :

$$(35) \quad \sum_{\alpha=i}^{j} x_{i\alpha}w_{\alpha j} = \delta_{ij} \quad \begin{cases} = 1 \text{ si } i = j \\ = 0 \text{ si } i \neq j \end{cases}$$

...

Les éléments de la fonction potentielle seront donnés par :

$$(36) \qquad \mathcal{F}_{ij} = \sum_{\alpha} x_{\alpha i}\, x_{\alpha j}\, \lambda_{\alpha}$$

Si on veut l'exprimer, suivant l'habitude, **dans le système de** coordonnées de déplacement de valence R, on obtient des relations de la forme :

$$(37) \qquad F_{ij} = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha i}\, U_{\beta j}\, \mathcal{F}_{\alpha\beta}$$

L'expression (29), où les x sont substitués par les résultats de (35), donne les coordonnées normales non normalisées en fonction des coordonnées symétriques. Pour les normaliser, il suffit de multiplier chaque ligne i de X par le coefficient N_i :

$$\xi_{ij} = x_{ij}\, N_i \qquad \text{avec} \qquad N_i = \left[\sum_j x_{ij}^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

Le déplacement correspondant à l'excitation de la vibration fondamentale ν_k a pour composantes dans le système de coordonnées symétriques :

$$(38) \qquad \mathcal{R}_i(\nu_k) = w_{ik}$$

Ces composantes sont nulles pour $i < k$. En d'autres termes, une oscillation correspondant à la coordonnée normale Q_k, peut être décrite uniquement en fonction des coordonnées symétriques $\mathcal{R}_i$ "lentes" ($i \geqslant k$). Elle a pour terme principal $\mathcal{R}_k(\nu_k)$ et pour termes correctifs $\mathcal{R}_{k+1}(\nu_k)$, ..., $\mathcal{R}_p(\nu_k)$. Ceci nous donne l'approximation de la solution proposée : tout se passe comme si les degrés de liberté de la molécule disparaissaient un à un, comme si elle devenait de plus en plus rigide à mesure que l'on se déplace vers les basses fréquences, d'où le nom que nous avons donné à cette méthode.

Les éléments de la matrice X sont toujours réels, par conséquent les constantes de potentiel le sont également. Il suffit, pour le voir, de considérer la formule (26) dans laquelle tout est réel.

Dans notre hypothèse, d'après les relations (34), les coordonnées normales dépendent uniquement de G, c'est-à-dire de la structure géométrique et des masses, mais non du potentiel F. si ce dernier était connu, ou admis par analogie avec d'autres molécules, la structure étant au contraire incertaine, il serait possible de préciser celle-ci (par exemple de choisir entre plusieurs formes plausibles), de la manière suivante : on calculerait X en utilisant (33), puis l'inverse W de X, enfin G et $\vec{B}$ par (32) et (12). $\vec{B}$ permettrait sans doute d'obtenir le détail de structure recherché.

On peut évaluer facilement l'énergie de vibration correspondant à la fondamentale ν_k. Elle s'exprime en cm^{-1} par :

$$(39) \qquad E(\nu_k) = h c \nu_k$$

Or on a, si χ_k est l'amplitude exacte de la coordonnée normale :

$$(40) \qquad E(\nu_k) = \frac{1}{2}\chi_k^2 \Lambda_k = 2\pi^2 c^2 \nu_k^2 \chi_k^2$$

...

On en déduit la valeur de χ_k:

(41) $$\chi_k = \sqrt{\frac{h}{2\pi^2 c \nu_k}}$$

et les déplacements atomiques exacts :

(42) $$\rho_i(\nu_k) = w_{ik}\,\chi_k$$

On peut avoir pour ν_k la répartition exacte de l'énergie entre les différentes coordonnées symétriques $\mathcal{R}_i(\nu_k)$ ou de déplacement de valence $R_\alpha(\nu_k)$ par les relations :

(43) $$E_{ij}(\nu_k) = \rho_i(\nu_k).\mathcal{F}_{ij}.\rho_j(\nu_k) = w_{ik}\mathcal{F}_{ij}\,w_{jk}.\chi_k^2$$

$E_{ij}(\nu_k)$ n'est différent de zéro que pour $i \leqslant k$ et $j \leqslant k$

(44) $$E_{\alpha\beta}(\nu_k) = R_\alpha(\nu_k).F_{\alpha\beta}.R_\beta(\nu_k)$$

Discussion -

Dans la plupart des cas, les coordonnées symétriques de déplacement de valence $\mathcal{R}$ représentent une bonne approximation des coordonnées normales Q; nous en verrons un exemple avec les oscillations des liaisons CH du cyclohexane, résultat qui doit pouvoir s'étendre à tous les hydrocarbures saturés. Ce fait se traduit, au cours des calculs, par la prépondérance des termes diagonaux de la matrice $\mathcal{G}$, les autres n'étant que des termes correctifs. Il en est de même de la matrice X de passage des coordonnées $\mathcal{R}$ aux coordonnées normales Q . Nous utiliserons cette remarque pour qualifier, par économie de notations, une oscillation fondamentale par le symbole de la coordonnée symétrique prépondérante au cours de cette oscillation.

Cependant dans certains cas, par exemple pour des vibrations de chaines carbonées de fréquences voisines, on discerne difficilement des mouvements atomiques assimilables à des vibrations de valence ou à des déformations angulaires pures; si on arrive à les mettre en évidence, on doit tenir compte de fortes interactions entre elles.

Il est impossible de se rendre compte de la valeur de l'hypothèse de la rigidité progressive des molécules, autrement que par l'étude comparative d'un grand nombre de substances. TORKINGTON l'applique avec succès au chlorure de vinylidène et à l'éthylène, entre autres exemples. Si elle est ainsi souvent confirmée, il n'est cependant pas question d'en faire un principe, car elle est sans rapport avec la complexité réelle des phénomènes physiques. En effet, les forces intra- et intermoléculaires qui régissent les oscillations, sont les résultantes d'un grand nombre d'actions d'origines diverses. On admet actuellement que la force d'une liaison dépend directement de la valeur de l'intégrale de recouvrement des orbitales des deux atomes liés [69] . Quant aux constantes d'interaction, leurs causes sont multiples : résonance quantique dans le cas des liaisons conjuguées, hybridation des orbitales électroniques pour les liaisons localisées, interactions électrostatiques entre atomes non liés, forces de Van der Waals de divers types, liaisons hydrogène, etc...

...

Ces recherches ont fait l'objet de nombreux ouvrages, comme ceux de BAUER [5], PAULING [83] , STUART [94] , COULSON, DUCHESNE et MANNEBACK [16, 23] , etc...

Dans ces conditions, nous envisagerons la solution de rigidité progressive surtout comme la méthode la moins pénible de calcul d'une série de constantes de force et d'interactions. Nous admettrons comme un fait d'expérience qu'elle conduit souvent à des valeurs correctes, et lorsque ce n'est pas le cas, nous verrons plus tard comment on peut la modifier.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les spectres que nous avons enregistrés ont été obtenus avec différents spectrographes du Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne (Section Infrarouge). Ce sont, suivant le domaine de fréquences désiré :

1 - Un appareil PERKIN-ELMER, type 12 C, équipé suivant le cas, d'un prisme de bromure de potassium (de 420 à 800 cm^{-1}), d'un prisme de chlorure de sodium (de 600 à 1700 cm^{-1}), ou d'un prisme de fluorure de lithium (de 1600 à 6000 cm^{-1}).

2 - Un appareil BECKMAN, modèle A, muni soit d'un prisme de chlorure de sodium, soit d'un prisme de fluorure de lithium. Le premier a été utilisé accessoirement dans le proche infrarouge de 10.000 à 16.000 cm^{-1}

3 - Un appareil à prisme de chlorure de potassium (de 510 à 800 cm^{-1}).

4 - Un spectrographe à réseau de 580 traits par mm (de 5.000 à 12.000 cm^{-1}).

5 - Un spectrographe à réseau de 82 traits par mm (de 3.500 à 6.000 cm^{-1}).

L'appareil PERKIN a un pouvoir théorique maximum de résolution d'environ 2 cm^{-1} dans la région de LiF, 2 1/2 cm^{-1} dans celle de NaCl, 3 cm^{-1} dans celle de KBr, d'après les données du constructeur. Nous avons parfois observé une telle résolution, lorsqu'on peut la considérer comme limitée par la diffraction du système optique, c'est-à-dire avec des cuves peu absorbantes et ne diaphragmant pas le faisceau. Pratiquement, ce sont en général les largeurs de fente qui décident de la résolution : quelques dizaines à quelques centaines de microns pour les liquides, mais pouvant atteindre et dépasser le millimètre avec les couches cristallines, ou avec une cuve à gaz à réflexions multiples. Nous reporterons sur la plupart des reproductions, les largeurs de fente dans le spectre, traduites en cm^{-1}

La résolution théorique du BECKMAN atteint le même ordre de grandeur que celle du PERKIN. Cependant, il est nécessaire d'utiliser des fentes plus larges : la résolution pratique se trouve donc sensiblement affaiblie.

Le spectrographe à prisme de sylvine naturelle comporte une pile thermoélectrique, dont le courant alimente un galvanomètre de grande sensibilité. La déviation du spot, amplifiée optiquement, est enregistrée sur un papier photographique.

Le spectrographe à réseau echelette de WOOD de 82 traits par mm, construit par J. LECOMTE et P. LAMBERT, a été décrit dans la littérature [63] . Nous y avons adapté comme appareil récepteur une cellule photorésistante au sulfure de plomb, et un amplificateur à courant alternatif (*) dont la description

...

(*) Ce travail a pu être effectué grâce aux conseils de M. le Professeur A. LALLEMAND et de M. F. BOSSON, que nous tenons à remercier vivement à cette occasion.

détaillée et les possibilités ont également fait l'objet d'une publication [70]. Nous reproduisons ci-joint le schéma de l'amplificateur (fig. 2) dont nous allons donner les caractéristiques.

La cellule fonctionne sous une différence de potentiel de 45 volts environ, stabilisée par des lampes stabilovolt et un fort découplage résistance-capacité. Elle reçoit des radiations interrompues par un disque à secteurs, tournant à 130 cycles. Les variations de son éclairement produisent des variations de sa résistance, donc aussi de la tension qui lui est appliquée. Celles-ci sont amplifiées en trois étages. Sur la première lampe est monté un filtre en double T, conçu d'après les calculs de GIVENS et SABY [35], et qui ne laisse passer qu'une certaine bande de fréquences, ce qui permet de réduire fortement le bruit de fond. Naturellement, le filtre est accordé pour que le maximum de la bande passante concorde avec la fréquence de modulation, ce que nous avons réalisé par stroboscopie.

Le 2ème étage comporte un réducteur d'amplification permettant de multiplier le gain par 1/10, 2/10 ... 9/10. La 3ème lampe est montée en contre-réaction, ce qui tend à rendre linéaire sa courbe de fonctionnement. Cet étage n'est d'ailleurs nécessaire que pour alimenter un enregistreur, et peut être supprimé par un commutateur lorsqu'on utilise un galvanomètre. Enfin un autotransformateur, réglé à la fréquence choisie, adapte les circuits de la 3ème lampe et de la détectrice. Le circuit de sortie possède une constante de temps voisine de celle du galvanomètre, grâce au choix de sa capacité, tandis que la valeur de sa résistance permet de régler l'ordre de grandeur de l'élongation désirée. Les gains respectifs des trois étages étant de 82, 80 et 20, le gain total maximum atteint donc 65.000, compte tenu de la détection.

Le minimum d'énergie décelable par l'ensemble monochromateur-récepteur n'est limité que par le rapport du bruit de fond de la cellule au signal qu'elle produit par unité d'énergie reçue. En refroidissant la cellule à l'aide d'un crayon de carboglace, ce rapport diminue sensiblement, et dans ces conditions, si l'on admet un minimum détectable double du bruit de fond, on peut déceler avec certitude 10^{-10} watts. Le pouvoir de résolution théorique du réseau est de 5 Å, ce qui correspond dans le domaine intéressé à environ 1/2 cm^{-1}. En pratique, nous avons pu séparer des raies de structure fine de la vapeur d'eau distantes de 1 cm^{-1} [71].

...

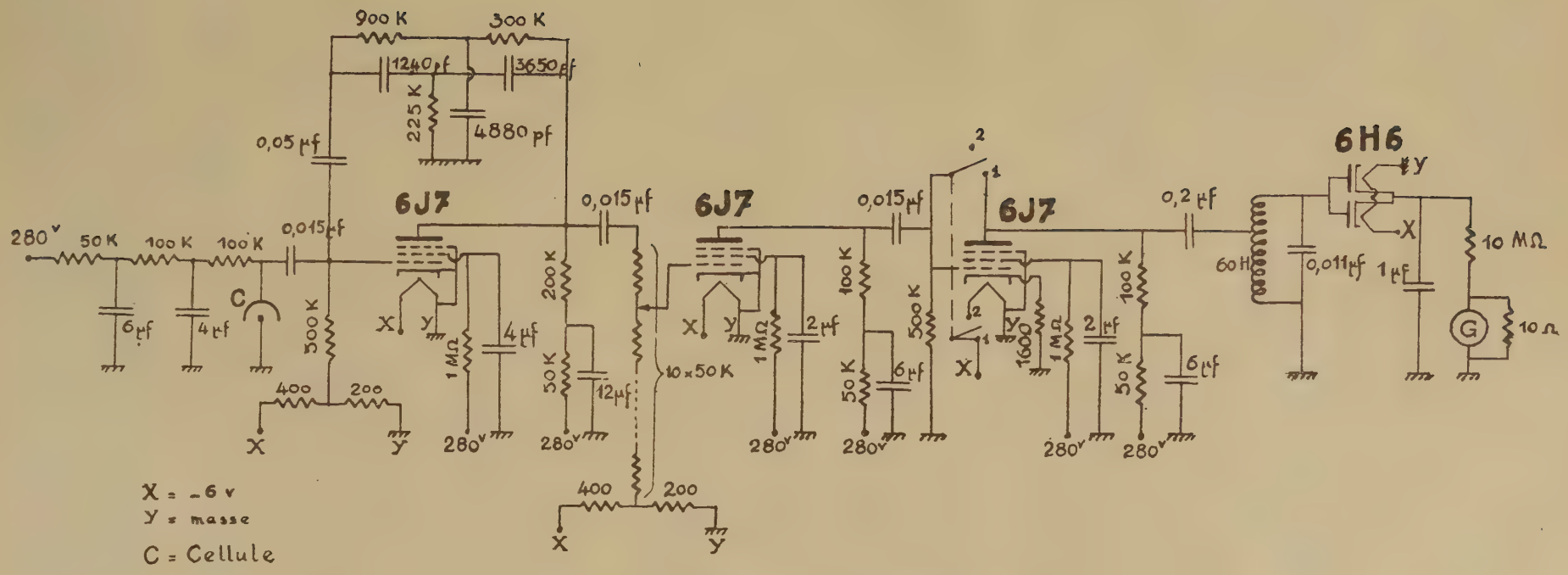


Fig. 2. — Schéma de l'amplificateur.

CHAPITRE III

CYCLOHEXANE

La molécule de cyclohexane est, depuis longtemps déjà, considérée comme ayant la forme en "chaise" ou en "gradin", d'une manière plus précise, la symétrie D_{3d}. Parmi les nombreuses recherches qui ont permis d'établir cette structure, citons : l'étude des cristaux par les rayons X, à basse température, par HASSEL et KRINGSTAD [42], et par LONSDALE et SMITH [67] ; la diffraction électronique sur la vapeur, par PAULING et BROCKWAY [84], puis par HASSEL et TAARLAND [43] ; la spectrographie RAMAN, par CABANNES et ROUSSET [10], KOHLRAUSCH et coll. [51, 52, 53], GERDING, SMITH et WESTRIK [33], BHAGAVANTAM [8], NARAYANASWAMY [76], HARRAND [40] ; l'absorption infrarouge à l'état cristallisé, liquide et vapeur, par LECOMTE et LAMBERT [62], KETTERING et SLEATOR [49], RASMUSSEN [87], RAMSAY et SUTHERLAND [86], enfin les mesures thermodynamiques réalisées et discutées par BECKETT, PITZER et SPITZER [7].

Dans l'hypothèse de la structure en chaise, la molécule au repos est rigide et bien définie (fig. 3). Il n'en va pas de même de la configuration en bateau (fig. 4), qui, par déformations continues du cycle des 6 atomes de carbone, et tout en respectant les angles tétraédriques de 109°28', peut présenter successivement les formes de la figure 5, de symétries C_{2v} (schémas 1, 3 et 5) et V (schémas 2 et 4), comme le démontre ROESLER [87a].

En se basant sur des considérations de thermodynamique relatives à la rotation restreinte des groupements CH_2 autour des liaisons C-C, OOSTERHOFF [79] admet l'existence d'une certaine proportion de forme en bateau, dans la vapeur de cyclohexane à température élevée : de 15 % à 25 % à 800° K. En revanche, à température ordinaire, la proportion ne serait pas supérieure à 0,2 %. Aussi n'en avons-nous pas tenu compte dans notre travail.

Données spectrales -

En ce qui concerne l'Effet RAMAN, nous reproduisons sur le Tableau 1 la moyenne des résultats des principaux auteurs, avec l'intensité des raies et leur polarisation si elle est connue. Il y a toujours bonne concordance entre eux pour les raies principales.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge du cyclohexane liquide de 400 à 16.000 cm^{-1} (fig. 6, 7 et 10 ; tableau 1). De 400 à 1.500, ils sont en tous points comparables aux résultats de RAMSAY et SUTHERLAND. Au-dessus, la résolution obtenue est meilleure que celle des spectres antérieurement publiés. Sur nos reproductions, nous portons en ordonnées les transmissions de 0 à 100 %.

La vapeur a été étudiée de 800 à 1.500 cm^{-1} par RASMUSSEN. Nos résultats sont à peu près identiques aux siens. Nous avons en plus obtenu le contour de la bande de 515 cm^{-1} (fig. 8).

Le cyclohexane utilisé est un produit commercial que nous avons soigneusement purifié par les opérations suivantes : agitation avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'anhydride phosphorique, décantation, neutralisation par la soude, séchage sur chlorure de calcium, distillation répétée sur une colonne de charbon actif.

...

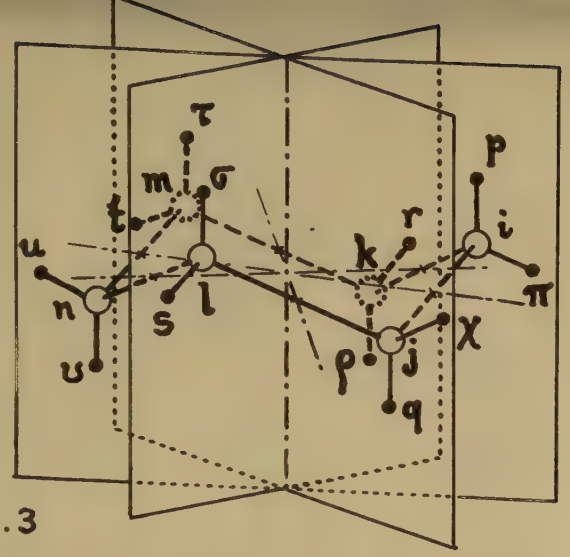


fig.3

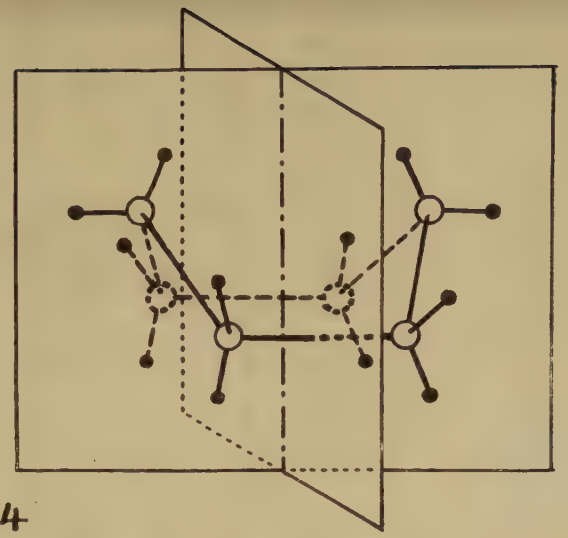


fig.4

Structures en chaise et en bateau de la molécule de cyclohexane

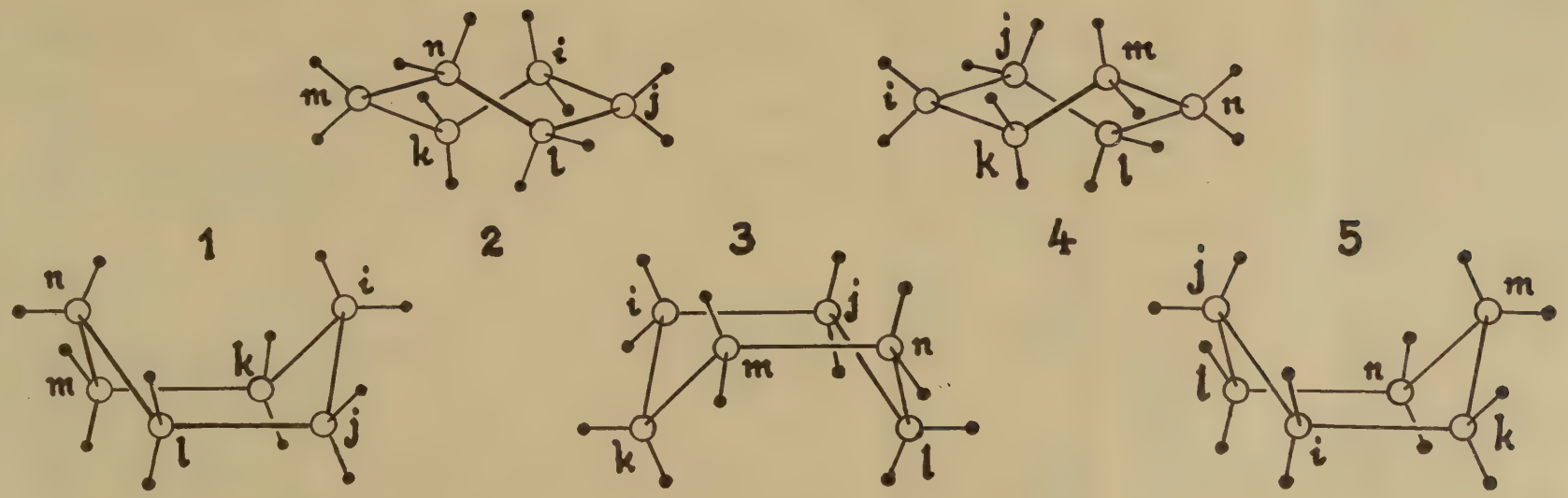


fig.5_Stades successifs dans la déformation de la structure en bateau

Spectre			Interpr.	Sp. liquide		Sp. vapeur			Interpr.	calculées								
				(238)					$\alpha(E_u)$	260	$\alpha(E_u)$	1993	m	3959	m	6050		
384	(3)	p	$\alpha(A_{1g})$							384	$\alpha(A_{1g})$	2022	f	4010	f	6144		
426	(5)	0,8	$\alpha(E_g)$							418	$\alpha(E_g)$	2043	f	4031	f	6187		
* 475,5			$2\alpha(E_u)$									2060	m	4063	f	6416		
						502,5	P					2100	m	4087	m	6526		
* 527,0			$[\alpha(A_{2u})]$	527	m	515,5	Q	m	$\alpha(A_{2u})$	633	$\alpha(A_{2u})$	2122	f	4114	m	6564		
						523,5	R					2135	m	4186	m	6718		
* 756,8			$2\alpha(A_{1g})$	667	tf				$\alpha(E_g)+\alpha(E_u)$			2149	f	4212	m	6817		
802	(15)	0,1	$\Delta(A_{1g})$							802	$\Delta(A_{1g})$	2167	ép	4296	F	6945	tf	
* 848,0												2174	m	4384	m	6995		
						853	P					2196	m	4435	m	7099		
				862	F	864	Q	F	$\Delta(E_u)$	895	$\Delta(E_u)$	2227	f	4521		7240		
* 896,2						876	R					2246	m	4575		7550		
						?	P					2279	m	4617		7640		
				905	F	902	Q	F	$\gamma(A_{2u})$			2303	f	4647		7830		
						911	R							4679		.....		
				945	tf	999	P			1127	$\Delta(E_g)$	.....		4701		8180		
1029	(12)	0,8	$\Delta(E_g)$	1017	m	1015	Q	m	$\alpha(E_u)+\Delta(A_{1g})$	1157	$\gamma(A_{1g})$	2396	m	4735		8248		
						1028 ?	R					2415	m	4757		8283	F	
*1100				1041	m	1030 ?	P			1161	$\gamma(E_g)$	2436	ép	4780		8328		
1157	(8)	0,4	$\gamma(E_g)$	1110	f	1042	Q	m	$\gamma(E_u)$	1158	$\gamma(E_u)$	2480	m	4803		8384		
			$\gamma(A_{1g})$			1054	R			1179	$\gamma(A_{2u})$	2515	f	4819	tf	8440		
				1158	f				$[\gamma(A_{1g} \text{ et } E_g)]$			2543	f			.....		
						1248	P			1256	$\Delta(A_{1u})$			4980		9220		
1267	(12)	0,8	$\varepsilon(E_g)$	1259	F	1261	Q	m	$\varepsilon(E_u)$			2563	m	5012		9574		
						1272	R			1259	$\varepsilon\begin{cases}A_{1u}\ E_g\\A_{2g}\ E_u\end{cases}$	2608	F	5051		9795		
1348	(3)	0,7	$\delta(E_g)$	1350	f	1348		f	$\delta(E_u)$			2619					tf	
1426	(½)									1350	$\delta\begin{cases}A_{1u}\ E_g\\A_{2g}\ E_u\end{cases}$	2665	F	5102		9937		
1443	(10)	0,8	$\beta(A_{1g})$	1453	TF	1456		TF	$\beta(A_{2u})$			2701	F	5160		10.033		
			$\beta(E_g)$						$\beta(E_u)$	1443				5219		10 125		
1463	(1)									1468	$\beta\begin{cases}A_{1g}\ E_u\\A_{2u}\\E_g\end{cases}$	2862	TF	5285				
										1464				5379		10 770	F	
2632	(3)									2853		2935	TF			10 910		
2666	(5)									2856	$\Delta_s\begin{cases}A_{1g}\\E_g\\E_u\\A_{2u}\end{cases}$			5490				
2698	(2)									2866		3041	f	5506	F	12270	f	
2853	(15)	0,18	$\Delta_s(A_{1g})$	2862	TF				$\Delta_s(A_{2u})$	2869		3096	m	5554				
			$\Delta_s(E_g)$						$\Delta_s(E_u)$			3160	m	5592		13130	F	
2871	(4)											3242	f	5665	liq. F	13 270		
2888	(6)									2938	A_{1g}	3316	m	(5685	vap. F)			
2905	(6)									2946	$\Delta_a\begin{cases}E_g\\E_u\\A_{2u}\end{cases}$	3366	m	5755	liq. F			
2923	(9)	dp	$\Delta_a(E_g)$							2922		3446	m	(5767	vap. F)	15 420	f	
2938	(12)	p	$\Delta_a(A_{1g})$	2935	TF				$\Delta_a(A_{2u})$	2948		3522	f	5801	F			
									$\Delta_a(E_u)$			.....						

Tableau 1 – Spectres du cyclohexane –

Les raies Raman marquées d'un astérisque sont faibles et n'ont été observées que par Narayanaswamy. Les autres sont la moyenne des valeurs des différents expérimentateurs.

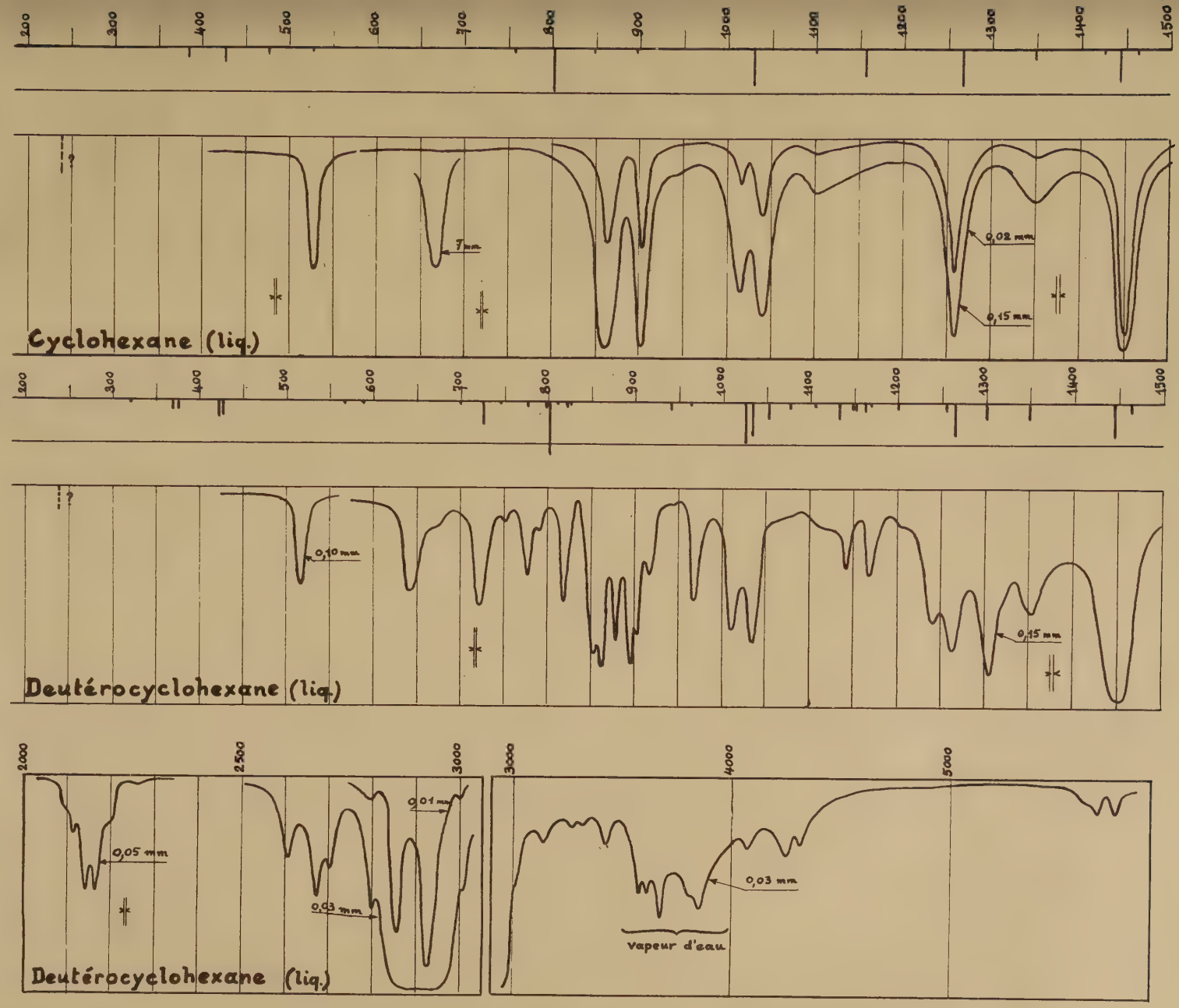

200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Cyclohexane (liq.)
7 mm
0,02 mm
0,15 mm
Deutérocyclohexane (liq.)
0,10 mm
0,15 mm
2000
2500
3000
3500
4000
5000
0,05 mm
0,01 mm
0,03 mm
0,03 mm
vapeur d'eau

fig. 6

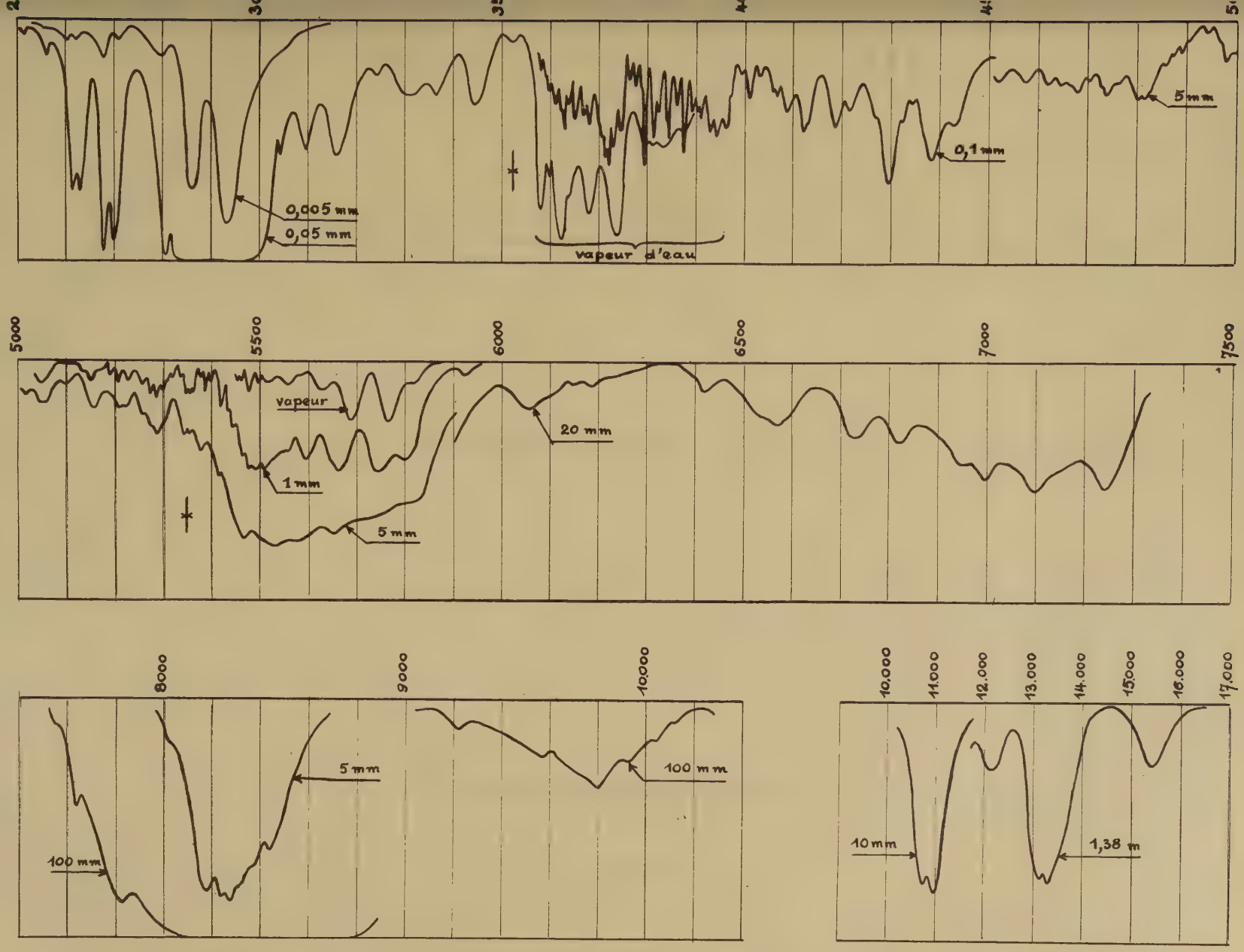
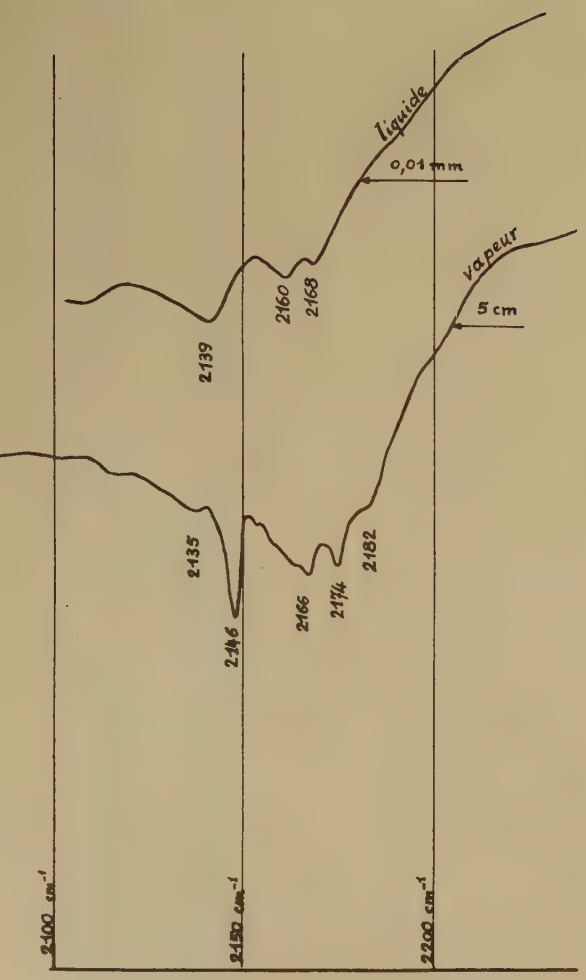


fig.7 – Spectre du cyclohexane dans le proche infrarouge



Deutérocyclohexane Vibrations CD

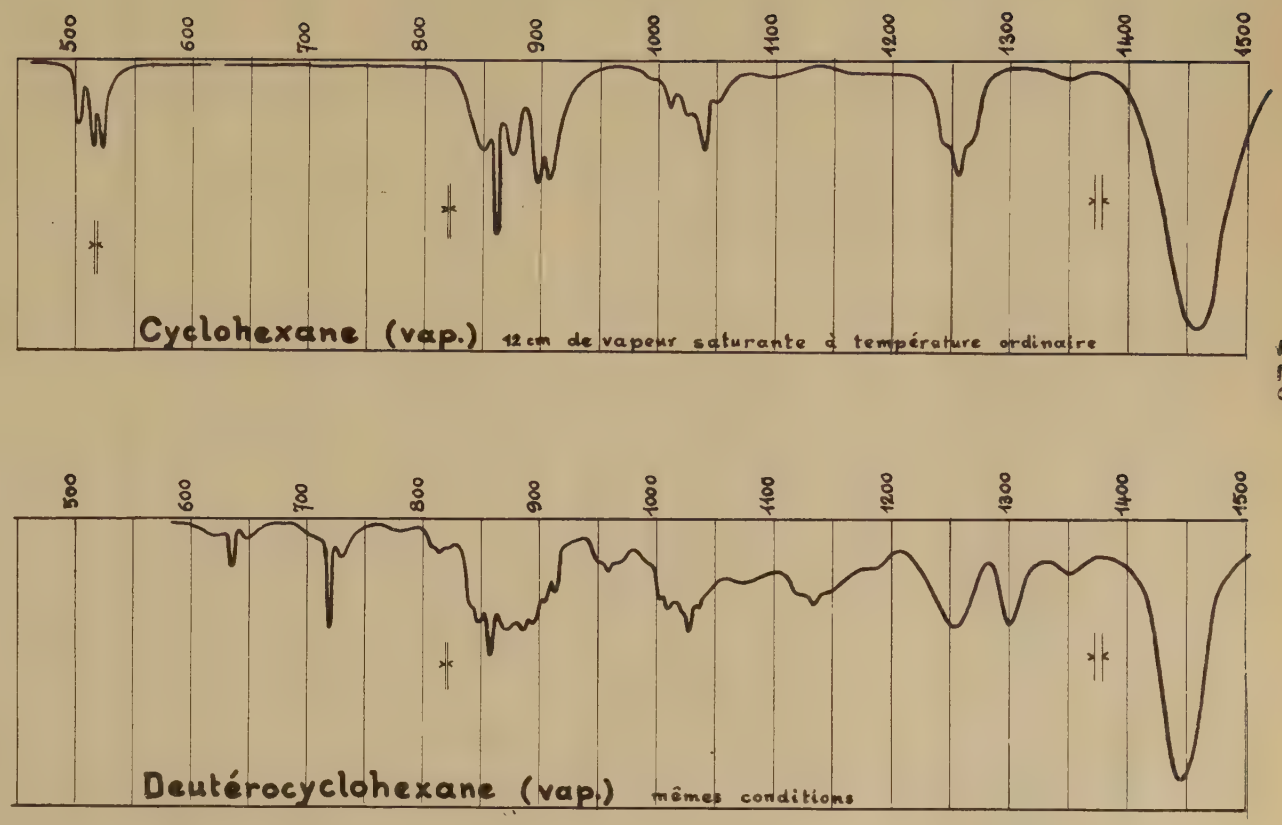


fig. 8 -

La mesure de ses constantes a donné :

$$E = 81° \qquad n_D^{24} = 1,4252 \qquad d_{20} = 0,7785$$

L'absence de benzène est prouvée par la disparition totale de la bande de 667 cm^{-1} sous 0,5 mm d'épaisseur, alors que le produit commercial en présentait une. Pourtant, si l'on en croit RAMSAY et SUTHERLAND, le cyclohexane absorbe aussi très faiblement à cette position, sous très forte épaisseur (7 mm).

1 - Dénombrement et classement des oscillations -

La symétrie D_{3d} de la molécule, d'une part, et la stéréochimie tétraédrique du carbone que nous avons adoptée, d'autre part, déterminent d'une manière unique la forme à considérer (fig. 3). L'axe D_{3d} étant vertical, les atomes de carbone sont situés alternativement dans deux plans hôrizontaux, et les atomes d'hydrogène dans quatre autres plans horizontaux. Chaque groupement CH_2 comporte une liaison C-H parallèle à l'axe, que nous appellerons, suivant HASSEL "ε", et une autre, inclinée à 109°28' sur cet axe, désignée par "κ".

Soient i, j, k, l, m, n, les atomes de carbone, et p, q, r, s, t, u, d'une part, π, χ, ρ, σ, τ, υ, d'autre part les deux groupes ε et κ d'atomes d'hydrogène. Nous prendrons comme éléments principaux de symétrie, l'axe D_{3d}, les axes C_2 joignant les milieux de deux côtés opposés de l'hexagone, et le centre de symétrie. On désignera les mouvements, suivant leur nature, par :

A ou E : symétrique ou dégénéré par rapport à l'axe ternaire.
1 ou 2 : symétrique ou antisymétrique par rapport aux axes C_2.
g ou u : symétrique ou antisymétrique par rapport au centre.

D'autre part, on peut répartir les fondamentales en différents types de vibrations de valence et de déformation. On obtient ainsi le tableau suivant :

Types de mouvements \ Modes de vibration / Activité	A_{1g} Ra(P)	A_{1u} int.	A_{2g} int.	A_{2u} IR (//)	E_g Ra(D)	E_u IR (⊥)
Δ_s: vibration symétrique CH_2	1			1	1	1
Δ_a: vibration antisymétrique CH_2	1			1	1	1
β : déformation de valence CH_2	1			1	1	1
γ : rotation de CH_2 dans son plan	1			1	1	1
δ : rotation de CH_2 autour de sa 1ère bissectrice		1	1		1	1
ε : rotation de CH_2 autour de sa 2ème bissectrice		1	1		1	1
Δ : vibration de valence C-C	1	1			1	1
α : déformation de valence C-C-C	1			1	1	1

Tableau 2

Une oscillation quelconque sera donc désignée sans ambiguïté par son mode de symétrie et par son type.

...

2 - Identification des fondamentales A_{1g}

Nous avons adopté, pour les six oscillations attendues, les positions suivantes :

$$\alpha = 384 \text{ cm}^{-1} \; ; \; \Delta = 802 \; ; \; \gamma = 1157 \; ; \; \beta = 1443 \; ; \; \Delta_s = 2853 \; ; \; \Delta_a = 2938$$

En effet, les deux premières raies sont polarisées, la troisième l'est partiellement. Si β n'est pas polarisée, c'est très probablement parce qu'elle est superposée à la déformation $\beta\,(E_g)$, dépolarisée et plus intense.

Parmi les nombreuses raies observées de 2.600 à 3.000 cm^{-1}, nous avons choisi comme vibration Δ_s la plus marquée à 2.853, apparemment dépolarisée pour les mêmes raisons que β. Quant à la vibration antisymétrique Δ_a, il est raisonnable de la situer sur l'une des deux fortes raies 2.923 ou 2.938. KOHLRAUSCH ne les distingue pas dans sa mesure de polarisations, mais CABANNES et ROUSSET d'une part, BHAGAVANTAM d'autre part signalent que la première est dépolarisée et la seconde polarisée. Nous adopterons donc :

$$\Delta_a(A_{1g}) = 2938 \qquad\qquad \Delta_a(E_g) = 2923$$

Cette identification sera le point de départ de notre calcul. Elle nous permettra d'abord de déterminer la matrice des constantes de force $\mathcal{F}(A_{1g})$ relative au mode totalement symétrique. Nous supposerons cette matrice valable pour les autres modes, pour lesquels nous évaluerons, grâce à elle, des fréquences de vibration approchées [58] . Ces valeurs nous aideront, en même temps que quelques considérations d'intensités, à interpréter l'ensemble des spectres. Ensuite, nous utiliserons les fréquences expérimentales ainsi classées suivant les différents autres modes, pour déterminer les matrices correspondantes. Nous pourrons enfin calculer les constantes de force F ,exprimées cette fois à la manière habituelle, en fonction des allongements des liaisons ou des variations des angles valenciels. Il nous manquera toutefois les données spectrales relatives aux vibrations interdites. Nous les obtiendrons à partir du cyclohexane-d_1, ainsi que par l'interprétation des combinaisons.

3 - Evaluation des fondamentales des modes autres que A_{1g} -

Nous avons dû considérer successivement trois systèmes de coordonnées que nous allons expliciter. Les premières permettront d'exprimer la fonction potentielle F dans le système de vibration et de déformation de valence, comme nous venons de le dire. Les secondes mettront en évidence les différents types d'oscillations : les vibrations symétriques et antisymétriques de valence CH_2, les 4 sortes de déformations CH_2, etc...Enfin les coordonnées symétriques seront déjà une approximation des coordonnées normales.

Voici leurs définitions :

1°/ Coordonnées de déplacement de valence R_1, de la forme :

q_{ij} : variation de la distance s_{ij}

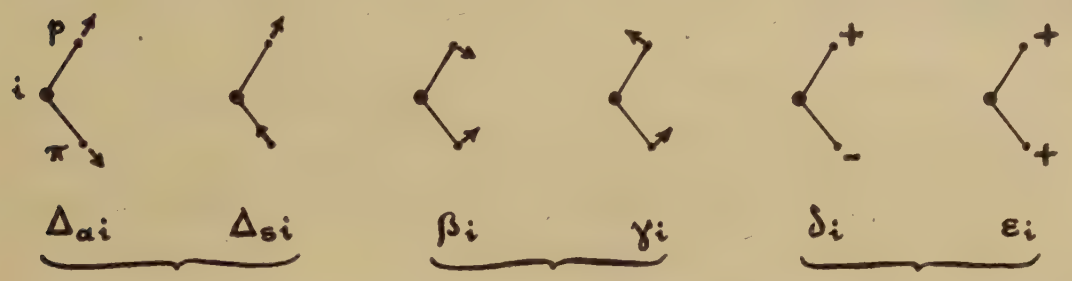
α_i^{jk} : variation de l'angle de valence a_i^{jk} du cycle.

ζ_i^{pj} : variation de l'angle de valence c_i^{pj} , angle C-C-H.

...

Les variations $\beta_i^{p\pi}$ des angles $b_i^{p\pi}$ ont été laissées de côté pour éviter des coordonnées surabondantes.

2°/ Coordonnées internes R_2, qui ne sont que des intermédiaires entre le système de déplacement de valence et le système symétrique. Elles permettent surtout de se représenter les différents types d'oscillations, et de les désigner, comme le montrent les schémas suivants (*) :



vibrations de valence, déformations planes, déformations gauches du groupement CH_2

Nous prévoyons, en effet, des vibrations CH_2 symétriques et antisymétriques :

$$\begin{cases} \Delta_{si} = 2^{-1/2} (q_{ip} + q_{i\pi}) \\ \Delta_{ai} = 2^{-1/2} (q_{ip} - q_{i\pi}) \end{cases}$$

Les vibrations de valence C-C et les déformations des angles C-C-C sont bien représentées par les coordonnées R_1. Les R_2 correspondantes seront donc identiques.

$$\begin{cases} \Delta_{ij} = q_{ij} \\ \alpha_i = \alpha_i^{jk} \end{cases}$$

Enfin les 24 coordonnées ζ seront remplacées par 24 coordonnées de la forme :

$$\begin{cases} \beta_i = \frac{1}{2} (\zeta_i^{pj} + \zeta_i^{pk} + \zeta_i^{\pi k} + \zeta_i^{\pi j}) \\ \gamma_i = \frac{1}{2} (\zeta_i^{pj} + \zeta_i^{pk} - \zeta_i^{\pi k} - \zeta_i^{\pi j}) \\ \delta_i = \frac{1}{2} (\zeta_i^{pj} - \zeta_i^{pk} + \zeta_i^{\pi k} - \zeta_i^{\pi j}) \\ \varepsilon_i = \frac{1}{2} (\zeta_i^{pj} - \zeta_i^{pk} - \zeta_i^{\pi k} + \zeta_i^{\pi j}) \end{cases}$$

Notons, au passage, que les mouvements γ ne sont autres que les rotations restreintes des groupements CH_2 autour des axes C-C, diversement couplées suivant le mode de symétrie des vibrations envisagées.

...

(*) Les trois translations des groupements CH_2 non représentées ici, concourent aux vibrations du cycle, pour lesquelles les CH_2 peuvent être considérés comme des blocs indéformables.

3°/ Coordonnées symétriques $\mathcal{R}$. Ce sont des combinaisons linéaires des R_2, telles que :

$$\Delta_s(A_{1g}) = 6^{-1/2}(\Delta_{si} + \Delta_{sj} + \Delta_{sk} + \Delta_{sl} + \Delta_{sm} + \Delta_{sn})$$

Il suffit de remplacer Δ_{si}, Δ_{sj}, ... par leurs expressions, pour avoir la matrice U de passage des coordonnées R_1 aux coordonnées $\mathcal{R}$. U est représentée sur le tableau 3. Pour être complet, nous avons distingué deux coordonnées symétriques pour chaque oscillation dégénérée, l'une étant symétrique par rapport à un axe binaire (E_g^a, E_u^a), l autre antisymétrique (E_g^b, E_u^b).

Nous avons schématisé sur la figure 9 les 48 oscillations correspondant aux coordonnées symétriques.

A la place des matrices $\mathcal{G}$, définies par la formule (6), ont été établies, pour la commodité des calculs, les matrices :

$$\Gamma = 3\, m_c\, \mathcal{G}$$

m_c étant la masse atomique du carbone.

Le tableau 4 reproduit les différentes matrices Γ, que nous avons d'abord obtenues suivant le procédé d'ELIACHEVITCH, puis vérifiées par la méthode de WILSON, ou plus exactement par l'équation (18) que nous en avons déduite. On constate que, partout où il existe des déformations gauches des types δ et ε, ces oscillations sont orthogonales entre elles d'une part, à celles des autres types d'autre part. Il s'ensuit que les matrices $\Gamma(E_g)$ et $\Gamma(E_u)$, de rang 8, se réduisent au rang 6, et à deux termes diagonaux. Nous avons été conduit à prendre pour fréquences correspondant à δ et ε (E_g) les valeurs 1.348 cm^{-1} et 1.267 cm^{-1} respectivement, ce que nous justifierons plus tard, et nous avons pu effectuer à part les calculs qui les concernaient.

Admettant l'hypothèse de la rigidité progressive de la molécule, nous avons **alors déterminé** les constantes de force du mode A_{1g}, et les coordonnées normales, d'abord avec les équations proposées par TORKINGTON [99], ensuite par notre méthode, c'est-à-dire avec les relations (34), (35) et (36). Nous avons dans les deux cas obtenu la matrice $\mathcal{F}(A_{1g})$ reproduite sur le tableau 5, dans laquelle les valeurs entre parenthèses subiront plus tard une rectification. Il faut lui ajouter les valeurs calculées séparément :

$$\mathcal{F}_{\delta\delta}(E_g) = 0{,}534 . s^2 \qquad \mathcal{F}_{\varepsilon\varepsilon}(E_g) = 0{,}400 . s^2$$

s étant la distance C-H exprimée en Å.

Les coordonnées normales sont données en fonction des coordonnées symétriques par les matrices X du tableau 6.

L'inspection de ces résultats nous permet de constater que l'approximation des vibrations et déformations de valence est bonne chaque fois qu'il y a mouvement des atomes d'hydrogène, c'est-à-dire le plus souvent. Les termes diagonaux sont alors prépondérants. Seule l'interaction dans chaque mode, des deux pulsations Δ et α du cycle, est importante, et nous aurons à y revenir.

...

U		q_{ip}	q_{iq}	q_{ls}	q_{nu}	q_{mt}	q_{kr}	$q_{i\varpi}$	$q_{j\chi}$	$q_{l\sigma}$	$q_{n\upsilon}$	$q_{m\tau}$	$q_{k\varrho}$	q_{ij}	$q_{\ldots}$
A_{1g}	Δ_a	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{\ldots}$
	Δ_s	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$		
	Δ														
	α														
	β														
	γ														
A_{1u}	Δ													$6^{-1/2}$	$-6^{\ldots}$
	δ														
	ε														
A_{2g}	δ														
	ε														
A_{2u}	Δ_a	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$		
	Δ_s	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$		
	α														
	β														
	γ														
E_g^a	Δ_a	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-3^{\ldots}$
	Δ_s	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$		
	Δ														
	α														
	β														
	γ														
	δ														
	ε														
E_u^a	Δ_a	0	$8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$3^{\ldots}$
	Δ_s	0	$8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$		
	Δ														
	α														
	β														
	γ														
	δ														
	ε														
E_g^b	Δ_a	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	0	$-8^{-1/2}$	$8^{-1/2}$	$4^{-1/2}$	0
	Δ_s	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$	0	$8^{-1/2}$	$-8^{-1/2}$		
	Δ														
	α														
	β														
	γ														
	δ														
	ε														
E_u^b	Δ_a	$6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$4^{-1/2}$	0
	Δ_s	$6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$		
	Δ														
	α														
	β														
	γ														
	δ														
	ε														

Tableau 3 -

q_{in}	q_{nm}	q_{mk}	q_{ki}	α_i	α_j	α_l	α_n	α_m	α_k	$\zeta_i^{\pi j}$	$\zeta_j^{\chi l}$	$\zeta_l^{\sigma n}$	$\zeta_n^{\upsilon m}$	$\zeta_m^{\tau k}$	$\zeta_k^{\varrho i}$	$\zeta_i^{\pi k}$	$\zeta_j^{\chi i}$	ζ
$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	2 2
$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$							$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	-2 -2
										$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	-2 -2
				$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$6^{-1/2}$	$-6^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$ $24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$ $-24^{-1/2}$	24 24
$2^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-3^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$ 0 0	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$	$12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$ 0 0	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$	$12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$ 0 0	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$	-48 -48 16 16
$-1/2$	$-13^{-1/2}$	$-3^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	0	$4^{-1/2}$	$4^{-1/2}$	0	$-4^{-1/2}$	$-4^{-1/2}$	0 0 $12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$	0 0 $-12^{-1/2}$ $-12^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	0 0 $-12^{-1/2}$ $-12^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$	16 16 48 48
$-1/2$	$4^{-1/2}$	0	$-4^{-1/2}$	0	$4^{-1/2}$	$-4^{-1/2}$	0	$4^{-1/2}$	$-4^{-1/2}$	0 0 $-12^{-1/2}$ $-12^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	0 0 $-12^{-1/2}$ $-12^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$	0 0 $12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$	$16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$	-16 -16 -48 -48
$-1/2$	$-4^{-1/2}$	0	$4^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-3^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$ 0 0	$48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$ $-16^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$ $-12^{-1/2}$ 0 0	$-48^{-1/2}$ $-48^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$	$48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$	$12^{-1/2}$ $12^{-1/2}$ 0 0	$48^{-1/2}$ $48^{-1/2}$ $16^{-1/2}$ $16^{-1/2}$	-48 -48 16 16

ζ_m^{rn}	ζ_k^{sm}	ζ_i^{pk}	ζ_j^{qi}	ζ_l^{sj}	ζ_n^{ul}	ζ_m^{tn}	ζ_k^{rm}	ζ_i^{pj}	ζ_j^{ql}	ζ_l^{sn}	ζ_n^{um}	ζ_m^{tk}	ζ_k^{ri}
$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$
$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$
$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$
$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$
$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$
$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$
$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$
$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$	$-24^{-1/2}$	$24^{-1/2}$
$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$
$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$
$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$
$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$
$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$
$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$
$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$
$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$
$48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$-12^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$12^{-1/2}$	$48^{-1/2}$	$-48^{-1/2}$
$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$
$16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$-16^{-1/2}$	$-16^{-1/2}$	0	$16^{-1/2}$	$16^{-1/2}$

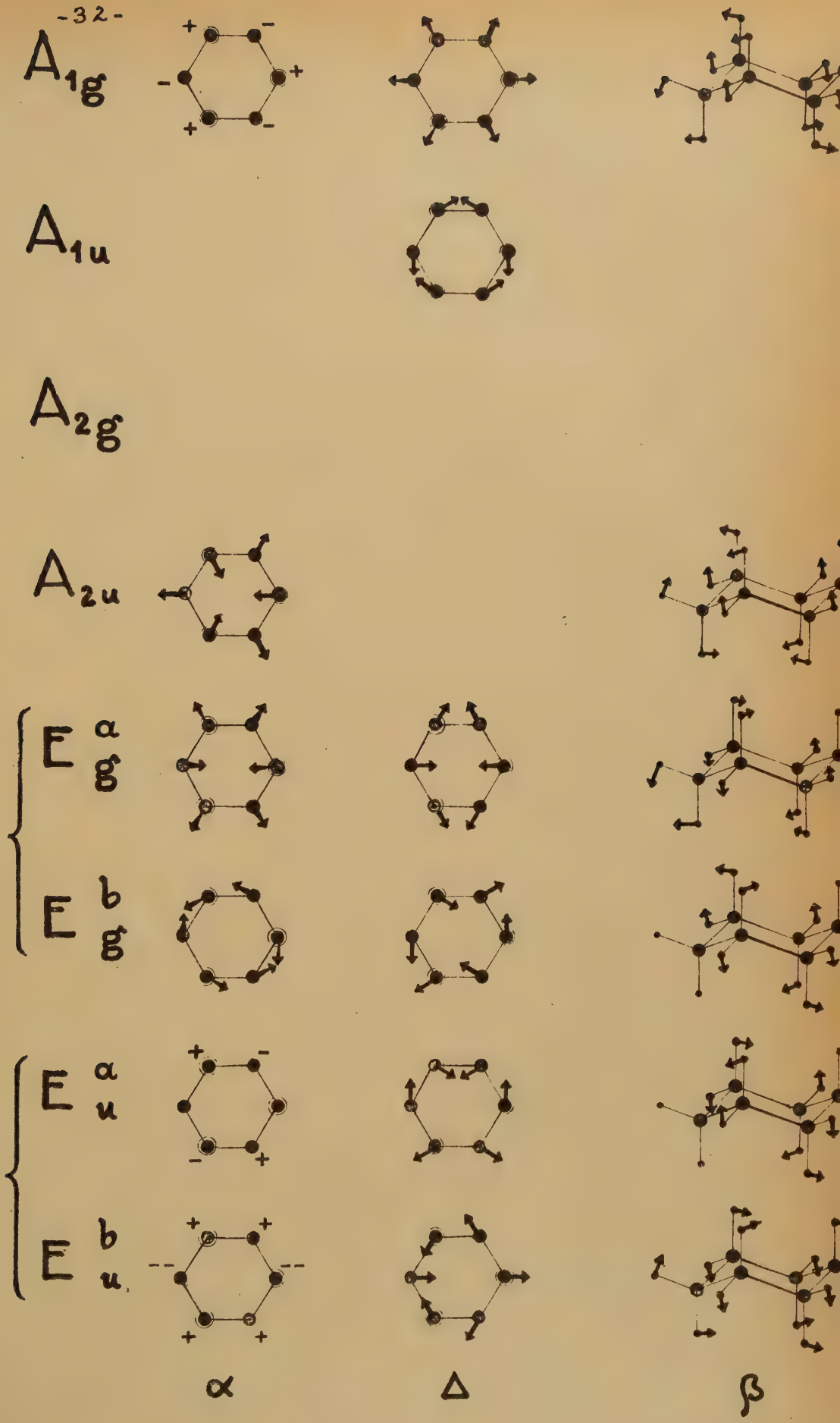
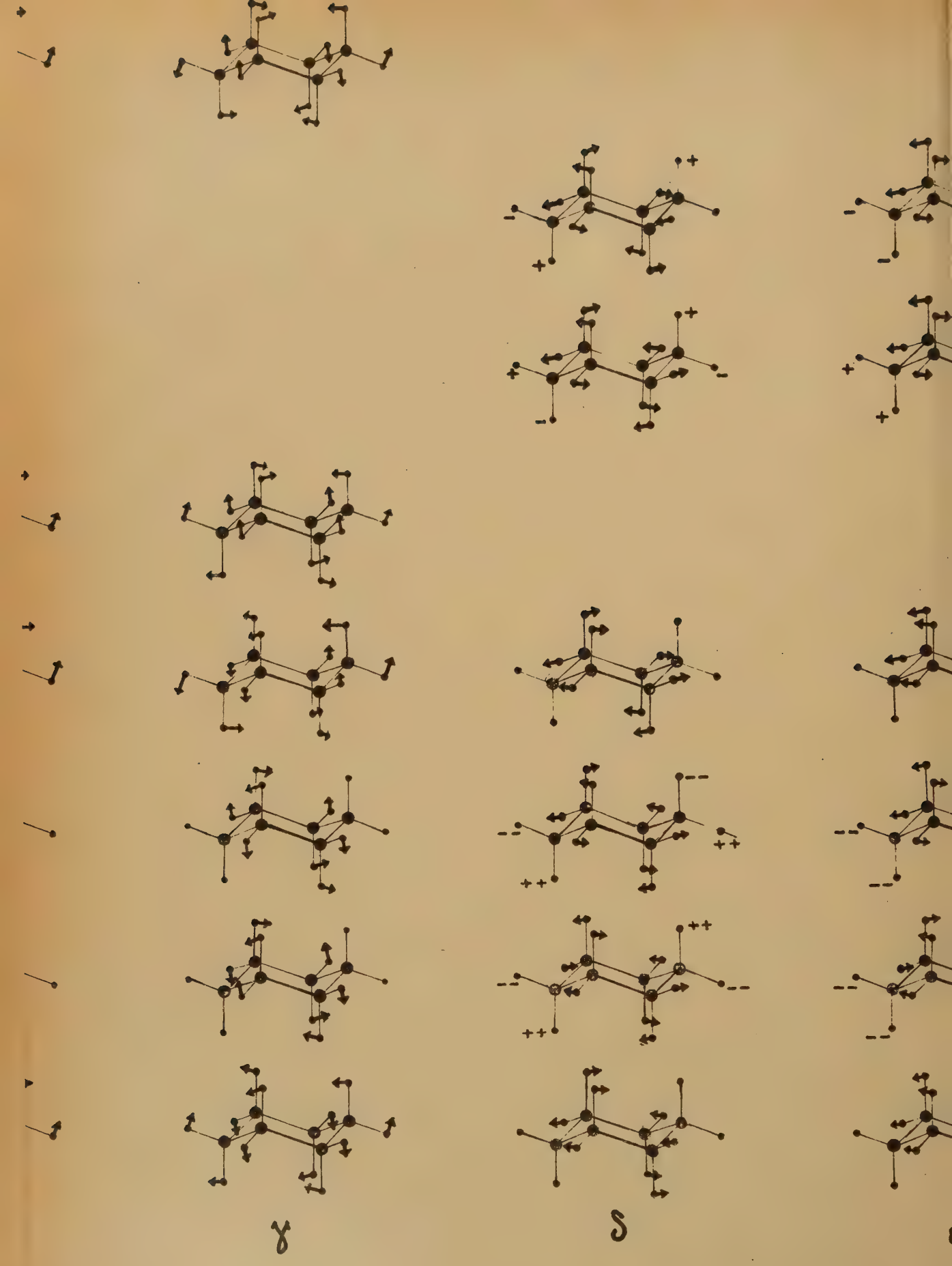
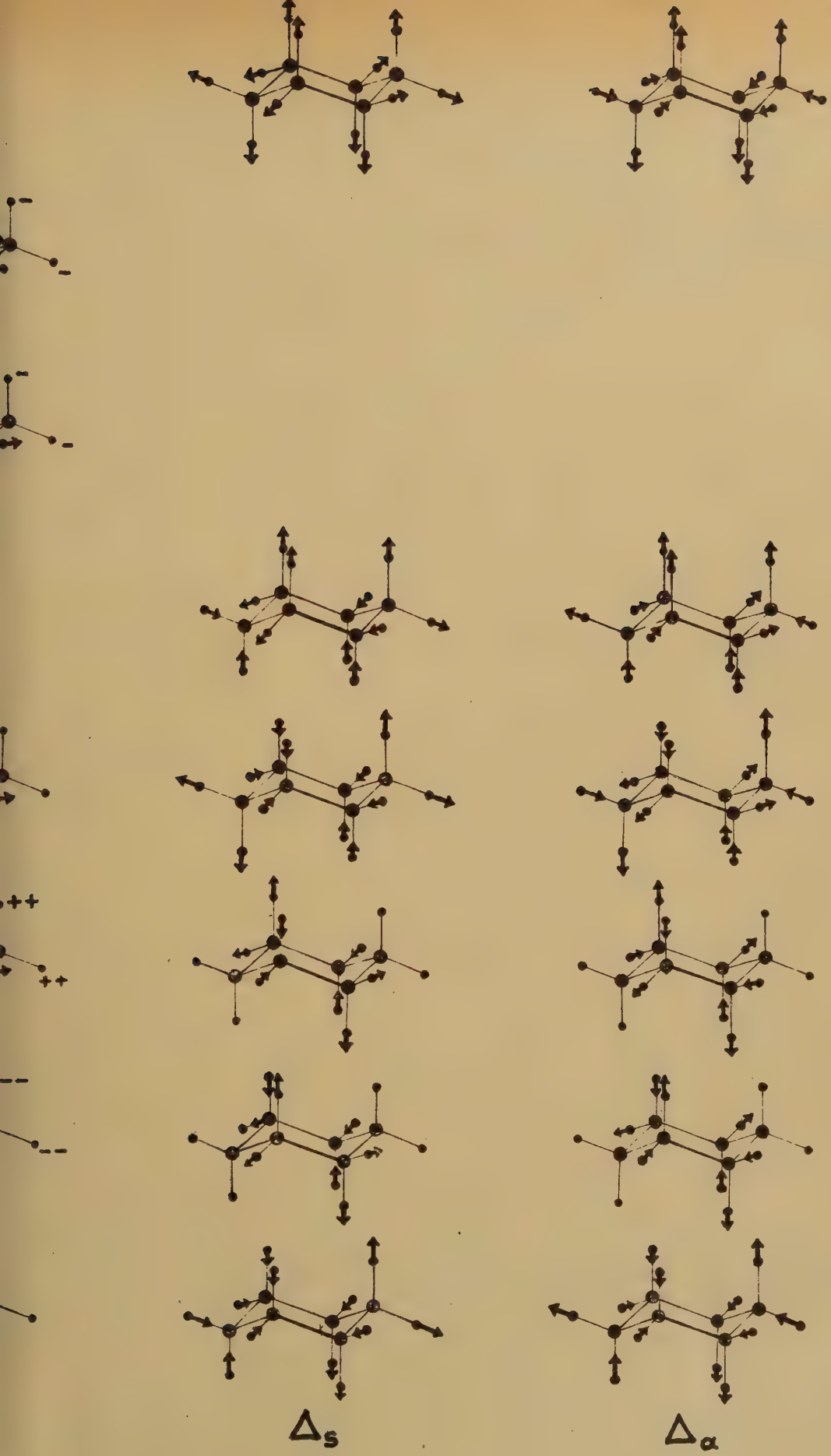


fig. 9 – Schémas ap



proximatifs des 48 oscillations fondamentales



cyclohexane

A_{1g}

	Δa	Δs	β	γ	Δ	α
Δa	$4+3\mu$	0	0	$4/s$	0	$6/s'$
Δs		$2+3\mu$	$-4/s$	0	$-2\sqrt{2}$	$2/s'$
β			$(8+6\mu)/s^2$	0	$4\sqrt{2}/s$	$-4/ss'$
γ				$(4+6\mu)/s^2$	0	$6/ss'$
Δ					4	$-2\sqrt{2}/s'$
α						$11/s'^2$

A_{1u}

	δ	ε	Δ
δ	$6\mu/s^2$	0	0
ε		$(12+6\mu)/s^2$	0
Δ			8

A_{2g}

	δ	ε
δ	$6\mu/s^2$	0
ε		$(12+6\mu)/s^2$

A_{2u}

	Δa	Δs	β	γ	α
Δa	$4+3\mu$	0	0	$4/s$	$-6/s'$
Δs		$2+3\mu$	$-4/s$	0	$6/s'$
β			$(8+6\mu)/s^2$	0	$-12/ss'$
γ				$(4+6\mu)/s^2$	$-6/ss'$
α					$27/s'^2$

E_g

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
Δa	$4+3\mu$	0	0	0	0	$4/s$	0	$-3/s'$
Δs		$2+3\mu$	$-4/s$	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$5/s'$
β			$(8+6\mu)/s^2$	0	0	0	$2\sqrt{2}\,s$	$-10/ss'$
δ				$6\mu/s^2$	0	0	0	0
ε					$(12+6\mu)/s^2$	0	0	0
γ						$(4+6\mu)\,s^2$	0	$-3/ss'$
Δ							7	$-4\sqrt{2}/s'$
α								$31/2s'^2$

E_u

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
Δa	$4+3\mu$	0	0	0	0	$4/s$	0	$3/s'$
Δs		$2+3\mu$	$-4/s$	0	0	0	$-\sqrt{6}$	$3/s'$
β			$(8+6\mu)/s^2$	0	0	0	$2\sqrt{6}/s$	$-6/ss'$
δ				$6\mu/s^2$	0	0	0	0
ε					$(12+6\mu)/s^2$	0	0	0
γ						$(4+6\mu)/s^2$	0	$3/ss'$
Δ							5	$-2\sqrt{6}/s'$
α								$15/2s'^2$

Tableau 4 - Matrices "énergie cinétique inverse" Γ du cyclohexane

Les Γ sont symétriques. μ est le rapport de la masse atomique du carbone à celle de l'hydrogène

A_{1g}

	Δa	Δs	β	γ	Δ	α
Δa	4.567	0	0	$-0.033\,s$	-0.041	$-0.058\,s'$
Δs		4.545	$0.041\,s$	0	0.267	0
β			$0.570\,s^2$	0	$-0.267\,s$	0
γ				$0.376\,s^2$	$-0.020\,s$	$-0.029\,ss'$
Δ					4.161	$0.285\,s'$
α						$0.404\,s'^2$

s = distance C-H

s' = distance C-C

Tableau 5 - Matrice des constantes de force $\mathcal{F}$ (A_{1g}), en 10^5 d/cm

A_{1g}

	Δa	Δs	β	γ	Δ	α
$\varphi(\Delta a)$	0.158	0				0
$\varphi(\Delta s)$	0	0.162				
$\varphi(\beta)$	0	0.012	0.112 δ			
$\varphi(\gamma)$	-0.011	0	0	0.115 δ		
$\varphi(\Delta)$	0	0.036	-0.036 δ	0	(0.540	0
$\varphi(\alpha)$	-0.051	0	0	-0.026 δ	0.254)	0.359 δ'

A_{1u}

	δ	ε	Δ
$\varphi(\delta)$	0.118 δ	0	0
$\varphi(\varepsilon)$	0	0.109 δ	0
$\varphi(\Delta)$	0	0	0.357

A_{2g}

	δ	ε
$\varphi(\delta)$	0.118 δ	0
$\varphi(\varepsilon)$	0	0.109 δ

A_{2u}

	Δa	Δs	β	γ	α
$\varphi(\Delta a)$	0.158	0			0
$\varphi(\Delta s)$	0	0.162			
$\varphi(\beta)$	0	0.012	0.112 δ		
$\varphi(\gamma)$	-0.011	0	0	0.115 δ	0
$\varphi(\alpha)$	0.030	-0.030	0.030 δ	0.015 δ	0.208 δ'

$\overline{X}(A_{1g}) =$

Δ	α
0.585	0.085 δ'
0.120	0.349 δ'

$\overline{X}(E_g) =$

Δ	α
0.442	0.109 δ'
0.100	0.305 δ'

$\overline{X}(E_u) =$

Δ	α
0.572	0.117 δ'
0.530	0.642 δ'

Correction due à l'interaction $\Delta . \alpha$

E_g

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
$\varphi(\Delta a)$	0.158	0						0
$\varphi(\Delta s)$	0	0.162						
$\varphi(\beta)$	0	0.012	0.112 δ					
$\varphi(\delta)$	0	0	0	0.118 δ				
$\varphi(\varepsilon)$	0	0	0	0	0.109 δ			
$\varphi(\gamma)$	-0.011	0	0	0	0	0.115 δ		
$\varphi(\Delta)$	0	0.013	-0.013 δ	0	0	0	(0.382	0
$\varphi(\alpha)$	0.023	-0.030	0.030 δ	0	0	0.010 δ	0.243)	0.324 δ'

E_u

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
$\varphi(\Delta a)$	0.158	0						0
$\varphi(\Delta s)$	0	0.162						
$\varphi(\beta)$	0	0.012	0.112 δ					
$\varphi(\delta)$	0	0	0	0.118 δ				
$\varphi(\varepsilon)$	0	0	0	0	0.109 δ			
$\varphi(\gamma)$	-0.011	0	0	0	0	0.115 δ		
$\varphi(\Delta)$	0	0.027	-0.027 δ	0	0	0	(0.468	0
$\varphi(\alpha)$	-0.047	-0.010	0.010 δ	0	0	-0.023 δ	0.624)	0.652 δ'

Tableau 6 — Matrices X de passage des coordonnées symétriques aux coordonnées normales -

Ignorant les fréquences fondamentales attribuables aux modes autres que A_{1g}, nous avons essayé de les évaluer en adoptant les constantes trouvées pour A_{1g}, et correspondant aux divers types de vibrations de valence prévus. Ce procédé n'est évidemment pas rigoureux. Il suppose par exemple : $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{2u}) = \mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{1g})$, ce qui n'est qu'approximatif. En effet, la formule (20) nous donne :

$$\mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{1g}) = F_{\alpha_i\alpha_i} + 2\,F_{\alpha_i\alpha_j} + 2\,F_{\alpha_i\alpha_l} + F_{\alpha_i\alpha_n}$$
$$\mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{2u}) = F_{\alpha_i\alpha_i} - 2\,F_{\alpha_i\alpha_j} + 2\,F_{\alpha_i\alpha_l} - F_{\alpha_i\alpha_n}$$

le sens des notations étant clair. Or, si $F_{\alpha_i\alpha_n}$ est sans doute négligeable, $F_{\alpha_i\alpha_j}$ ne l'est certainement pas. Nous n'espérons donc, par ce calcul, obtenir qu'un ordre de grandeur des fréquences, destiné à faciliter l'interprétation.

Les équations séculaires $|\mathcal{F}\Gamma - 3m_c\lambda E| = 0$ ont été résolues par des formules du type (15). Les résultats sont exprimés dans la 6ème colonne du tableau 1.

4 - Interprétation des spectres -

Les raies dépolarisées du spectre Raman s'expliquent assez facilement : 426 et 1.029 cm^{-1} sont respectivement les oscillations $\alpha(E_g)$ et $\Delta(E_g)$; 1.443 cm^{-1} est sans aucun doute la déformation de l'angle H-C-H, $\beta(E_g)$ superposée à $\beta(A_{1g})$. Il reste deux raies situées à 1.267 et 1.348 cm^{-1}, que nous faisons correspondre globalement à $\delta(E_g)$ et $\varepsilon(E_g)$, sans qu'on puisse préciser davantage pour le moment (*). Mais on n'observe pas de raie pouvant être attribuée à $\gamma(E_g)$ Nous verrons pourtant que cette oscillation doit avoir une certaine activité en Raman, probablement supérieure à celle de $\gamma(A_{1g})$, ce qui empêche de la placer à 896 cm^{-1} (faible raie non interprétée par combinaison). On a donc sans doute une dégénérescence accidentelle, $\gamma(E_g)$ se situant soit à 1.029 avec $\Delta(E_g)$, soit à 1.157 avec $\gamma(A_{1g})$. L'étude des dérivés du cyclohexane ne permet pas de conclure avec certitude; celle des harmoniques et combinaisons du proche infrarouge pas davantage, car la différence du nombre d'oscillations permises dans les deux cas est très faible. Nous choisirons la position 1.157, parce que cette raie n'est pas complètement polarisée (KOHLRAUSCH ..: ρ = 0,4; GERDING ..: ρ = 0,4).

En ce qui concerne l'infrarouge, l'interprétation n'est pas non plus immédiate. La fréquence 1.453 cm^{-1} correspond sans aucun doute aux deux

...

(*) Nous avons également envisagé l'hypothèse : $\Delta(E_g)$ = 1.267 $\varepsilon(E_g)$ = 1.029 bien qu'elle fût moins probable. Le calcul des constantes de force nous donnait alors, en 10^5 d/cm :

$\mathcal{F}_{\varepsilon\varepsilon}(E_g)$ = 0,266 valeur très faible

$\mathcal{F}_{\Delta\Delta}(E_g)$ = 5,17 valeur trop élevée, car elle nous conduirait plus tard à une constante F de force de liaison C-C voisine de 8, ou à des interactions prohibitives.

vibrations $\beta(A_{2u})$ et $\beta(E_u)$ superposées. D'après nos calculs, $\delta(E_u)$ et $\varepsilon(E_u)$ doivent avoir sensiblement la même position que $\delta(E_g)$ et $\varepsilon(E_g)$. C'est le cas des bandes 1.350 et 1.259. Nous les préciserons grâce à leur différence d'intensité. La faible absorption observée pour le liquide à 1.158 n'apparaît pas avec la vapeur. Nous pensons donc qu'il s'agit de la raie Raman $\gamma(A_{1g}$ et $E_g)$ se manifestant légèrement en infrarouge, malgré les règles d'interdiction. La vibration du cycle $\Delta(E_u)$, calculée à 895, peut se situer soit à 905, soit à 862. Nous la prendrons à cette dernière position, réservant 905 pour la vibration $\gamma(A_{2u})$, ce qui sera bientôt justifié de deux manières. L'une des fréquences d'absorption 1.041 ou 1.017 représente $\gamma(E_u)$. Nous choisirons la première, qui est la plus intense. BECKETT, PITZER et SPITZER expliquent la présence de la seconde en admettant une résonance entre la fondamentale $\gamma(E_u)$ et la combinaison $\alpha(E_u) + \Delta(A_{1g})$ située vers 238 + 802 = 1.040, et de symétrie E_u également. La vibration $\alpha(A_{2u})$, calculée à 633, se trouve très probablement à 527 cm^{-1}. Elle ne peut, en effet, donner la trop faible bande 667, qui d'ailleurs s'interprète autrement : c'est la combinaison $\alpha(E_u) + \alpha(E_g)$, prévue à 238 + 426 = 664 cm^{-1} (A_{2u} et E_u). Nous venons d'utiliser deux fois la bande non observée $\alpha(E_u)$ = 238 cm^{-1}, nous aurons encore l'occasion de la confirmer dans la suite.

Cette interprétation va être justifiée et précisée successivement par d'autres considérations : comparaison au spectre de la vapeur de cyclohexane, étude approximative de l'intensité des bandes d'absorption, et explication des résultats expérimentaux de 0,6 μ à 5 μ.

Spectre infrarouge de la vapeur -

Nous avons calculé les moments d'inertie de la molécule supposée de symétrie D_{3d}, en adoptant des angles tétraédriques, des distances C-C de 1,54 Å et C-H de 1,09 Å. Les valeurs trouvées sont respectivement de 19,32 et 33,40. 10^{-39} g.cm^2, par rapport à l'axe ternaire et aux axes binaires. D'après les travaux de GERHARD et DENNISON [34], on peut prévoir, pour chaque bande, trois branches P, Q, R, l'intervalle P-R étant de 23 cm^{-1} pour les bandes // et de 18 cm^{-1} pour les $\perp$. De plus, pour une //, on doit avoir presque la moitié de l'énergie concentrée dans la branche R, et pour une bande $\perp$, un peu moins du tiers.

On attend, dans le domaine 800 - 1.300 cm^{-1}, 4 bandes d'absorption, dont 3 $\perp$: $\Delta(E_u)$, $\gamma(E_u)$ et $\varepsilon(E_u)$, et une // : $\gamma(A_{2u})$. On en obtient 5 qui sont (fig.8) :

$$\begin{cases} 853 - 864 - 876 \\ 902 - 911 \\ 999 - 1015 - \text{env. } 1028\ (?) \\ 1030\ (?) - 1042 - 1054 \\ 1248 - 1261 - 1272 \end{cases}$$

RASMUSSEN [87] note leur aspect de bandes //, et explique l'absence d'une troisième branche, pour la bande 902-911, de la manière suivante : la branche P serait faible, très étalée et superposée à la branche R de la bande voisine située à 876. Cette hypothèse suppose une forte dissymétrie de la bande.

...

Pour la confirmer, nous avons étudié la bande également // $\alpha(A_{2u})$ de 515,5 cm^{-1}, et nous avons observé la même dissymétrie (502,5 - 515,5 - 523,5) (*). En revanche les autres bandes, contrairement à l'opinion donnée plus haut, nous paraissent compatibles avec la forme attendue pour les ⊥. Si la branche Q de la bande $\Delta(E_u)$ à 864 cm^{-1} est profonde, elle est très fine, la dispersion du sel gemme étant bonne à cette position, et la répartition énergétique semble correcte. Il en est de même pour la bande $\varepsilon(E_u)$ à 1261, et, autant qu'on puisse en juger, pour la bande 1042, bien qu'elle recouvre partiellement la bande voisine, centrée à 1015 cm^{-1}.

Les intervalles observés sont, en général, un peu supérieurs à ceux que l'on attend et la molécule semble se rapprocher un peu plus d'un rotateur sphérique que la structure admise ne le laisse prévoir.

5 - Considérations sur l'intensité des bandes fondamentales -

Si l'on remarque qu'il suffit d'une déformation assez faible des angles C-C-C pour transformer l'hexagone gauche, que nous avons considéré jusqu'ici, en un hexagone plan, pour passer de la symétrie D_{3d} à la symétrie D_{6h}, on peut penser que les bandes d'absorption et raies de diffusion interdites dans la deuxième forme et permises dans la première, seront moins intenses que celles permises dans les deux formes, ceci indépendamment d'autres facteurs. Dans le tableau 7, nous comparons les différentes oscillations dans les 2 symétries, la désignation des modes étant toujours celle de PLACZEK. On constate qu'en Raman, les vibrations Δ_a, α et $\gamma(A_{1g})$ deviendraient interdites, ainsi que les bandes d'absorption infrarouges Δ_s, β, $\alpha(A_{2u})$; Δ_a, γ, δ et $\alpha(E_u)$.

Symétrie D_{6h}		Types	Symétrie D_{3d}	
Mode	Activité	d'oscillation	Mode	Activité
A_{1g}	Ra. P	Δ_s β Δ	A_{1g}	Ra. P
A_{1u}	int.	δ	A_{1u}	int.
A_{2g}	int.	ε	A_{2g}	int.
A_{2u}	IR //	Δ_a γ	A_{2u}	IR //
B_{1g}	int.	Δ_a γ α	A_{1g}	Ra. P
B_{1u}	int.	ε Δ	A_{1u}	int.
B_{2g}	int.	δ	A_{2g}	int.
B_{2u}	int.	Δ_s β α	A_{2u}	IR //
E_{1g}	Ra. D	Δ_a γ δ	E_g	Ra. D
E_{1u}	IR ⊥	Δ_s β ε Δ	E_u	IR ⊥
E_{2g}	Ra. D	Δ_s β ε Δ α	E_g	Ra. D
E_{2u}	int.	Δ_a γ δ α	E_u	IR. ⊥

Tableau 7

...

(*) On pouvait aussi expliquer le dédoublement 902-911 par une résonance entre $\gamma(A_{2u})$ et la combinaison : $\alpha(A_{1g}) + \alpha(A_{2u}) = 384 + 523 = 807$, également de symétrie A_{2u}. Mais on ne constate qu'une bande à l'état liquide, ce qui semble éliminer cette hypothèse.

Essayons maintenant de préciser ce point de vue trop qualitatif, en calculant le coefficient d'absorption des fondamentales infrarouges, et établissons tout d'abord son expression pour une molécule quelconque dont on a déjà effectué le calcul de coordonnées normales.

Nous supposerons les oscillations harmoniques et de faible amplitude, et la variation de chaque moment dipolaire linéaire, c'est-à-dire réduite au premier terme de son développement en série par rapport à la coordonnée intéressée, ce qui n'est évidemment qu'une première approximation. Parmi les vibrations et les déformations de valence, les premières participent à la variation du moment électrique par des allongements des liaisons, les autres par un changement de direction de ces liaisons; nous réunirons les deux cas en faisant correspondre à chaque coordonnée de déplacement de valence R_i, un vecteur M_i tel que la variation du moment électrique de la molécule au cours du déplacement ($R_i \neq 0$, $R_{j \neq i} = 0$) soit $M_i R_i$. Lorsque la vibration normale ν_k est seule excitée, on peut exprimer le déplacement $R_i(\nu_k)$ le long de R_i, en fonction de la coordonnée normale Q_k grâce aux formules (16) et (28) :

$$(45) \qquad R_i(\nu_k) = \sum_j U_{ji} \mathcal{R}_j(\nu_k) = \sum_j U_{ji} \varphi_{jk} Q_k$$

les w_{jk} de (28) ayant été normalisés par :

$$(46) \qquad \varphi_{jk} = \mathcal{N}_k w_{jk} \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{N}_k = \left[\sum_j w_{jk}^2 \right]^{-1/2}$$

La variation du moment électrique au cours de la vibration ν_k est donc :

$$(47) \qquad \mathcal{M}_k = \sum_i M_i R_i(\nu_k) = \mathcal{N}_k Q_k \sum_{ij} M_i U_{ji} w_{jk}$$

On obtient le coefficient d'absorption par une formule connue [46, p. 261] :

$$(48) \qquad K_k = A p \nu_k \mathcal{M}_k^2 = B p \left[\mathcal{N}_k \sum_{ij} M_i U_{ji} w_{jk} \right]^2$$

car, d'après (41), $\nu_k Q_k^2$ est une constante, que nous avons intégrée à B. p est le poids statistique de la transition considérée, c'est-à-dire 1 pour une fondamentale simple, 2 pour une double dégénérée.

Nous avons appliqué la formule (48) au cyclohexane. Si on appelle M_ε, M_κ et M_{cc} les moments dipolaires pour la molécule au repos, le long des liaisons $C\text{-}H_\varepsilon$, $C\text{-}H_\kappa$, et C-C, et si s_ε, s_κ et s' sont les longueurs de ces liaisons, on peut exprimer le coefficient d'absorption K/B en fonction de ces valeurs. Les résultats sont reportés sur le tableau 8.

Malgré l'absence de données précises sur les moments dipolaires et sur leurs variations, ces formules nous permettent de prévoir en première approximation :

Δ_a (A_{2u} et E_u)	environ double de Δ_s (A_{2u} et E_u)
β (A_{2u} et E_u)	environ triple de γ (A_{2u})
γ (A_{2u})	environ double de γ (E_u)
δ (E_u)	d'intensité très faible ou nulle
ε (E_u)	environ quadruple de γ (A_{2u})

Type	Mode A_{2u}	Mode E_u
Δ_a	$\left[0{,}57\left(3\frac{\partial M_\varepsilon}{\partial s_\varepsilon}+\frac{\partial M_x}{\partial s_x}\right)-0{,}21\,\frac{M_x}{s_x}\right]^2$	$\left[1{,}7\frac{\partial M_x}{\partial s_x}+0{,}22\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}-0{,}33\,\frac{M_x}{s_x}\right)\right]^2$
Δ_s	$\left[0{,}57\left(3\frac{\partial M_\varepsilon}{\partial s_\varepsilon}-\frac{\partial M_x}{\partial s_x}\right)-0{,}22\,\frac{M_x}{s_x}\right]^2$	$\left[1{,}6\frac{\partial M_x}{\partial s_x}-0{,}23\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}+0{,}33\,\frac{M_x}{s_x}\right)+0{,}15\frac{\partial M_{cc}}{\partial s'}\right]^2$
β	$\left[2{,}3\,\frac{M_x}{s_x}\right]^2$	$\left[2{,}4\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}+0{,}33\,\frac{M_x}{s_x}\right)-0{,}13\frac{\partial M_{cc}}{\partial s'}\right]^2$
γ	$\left[2{,}3\,\frac{M_x}{s_x}\right]^2$	$\left[2{,}4\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}-0{,}33\,\frac{M_x}{s_x}\right)\right]^2$
δ		$\left[2{,}4\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}-\frac{M_x}{s_x}\right)\right]^2$
ε		$\left[2{,}4\left(\frac{M_\varepsilon}{s_\varepsilon}+\frac{M_x}{s_x}\right)\right]^2$
Δ		$\left[2{,}0\,\frac{\partial M_{cc}}{\partial s'}\right]^2$
α	0	0

Tableau 8

Nous avons déterminé les intensités des bandes observées ramenées à une épaisseur de cuve de 0,02 mm de liquide, et mesurées d'après l'aire définie par la formule :

$$I = \int k(\nu)\,d\nu = \int \log \frac{i(\nu)}{i_0(\nu)}\,d\nu$$

intégrée le long de la bande.

Les résultats sont les suivants :

Bandes	Positions	Intensités relatives
Δ_a (A_{2u} et E_u)	2935 cm^{-1}	1070
Δ_s (A_{2u} et E_u)	2862 "	640
β (A_{2u} et E_u)	1453 "	150
γ (A_{2u})	905 "	45
γ (E_u)	1041 "	25
δ (E_u)	1350 "	5
ε (E_u)	1259 "	80
Δ (E_u)	862 "	50
α (A_{2u})	527 "	10

...

On constate que les rapports prévus, bien que très approximatifs, sont grossièrement exacts, ce qui constitue une confirmation de nos attributions, en particulier des suivantes :

a - 905 cm^{-1} correspond à $\gamma(A_{2u})$ et 1041 à $\gamma(E_u)$, de préférence à 1017 qui est beaucoup moins forte.

b - Nous pouvons préciser les positions de $\delta(E_u)$ et de $\varepsilon(E_u)$: la seconde, d'une certaine intensité, se situe à 1259; la première, bien que permise par les règles de sélection, ne devrait pas apparaître d'après nos calculs approchés des intensités. Si elle se montre, très faiblement d'ailleurs et uniquement dans le spectre du liquide, à 1350, la raison en est soit que les deux groupes de liaisons CH_ε et CH_κ ne possèdent pas exactement le même facteur $\frac{M}{s}$, soit que la vibration présente une certaine anharmonicité.

c - Pour les fondamentales $\alpha(A_{2u})$ et $\alpha(E_u)$, la vibration du moment électrique devrait également être nulle suivant le tableau 8. La seconde est de trop basse fréquence pour pouvoir être observée. Quant à la première, qui apparaît, peu intense d'ailleurs, à 527 cm^{-1}, elle conduit à penser que l'hypothèse de la rigidité progressive n'est pas vérifiée pour elle, et que cette déformation cyclique contient vraisemblablement une part de vibration des liaisons C-C.

d - Les valeurs relatives des intensités prouvent l'importance des termes $\frac{\partial M}{\partial s}$ se rapportant aux liaisons CH, par rapport aux valeurs $\frac{M}{s}$ correspondantes.

Remarquons, en conclusion, que cette méthode de comparaison des intensités des bandes d'absorption peut être utilisée à l'évaluation de moments dipolaires, par l'examen de séries de molécules simples et symétriques.

6 - Etude du domaine des longueurs d'onde inférieures à 5 microns -

Cette région présente de l'importance pour plusieurs raisons. En premier lieu, il est intéressant de connaître les vibrations C-H d'un carbure saturé ne contenant que des CH_2. L'étude des harmoniques de ces vibrations nous renseignera sur leur anharmonicité. Enfin l'interprétation des nombreuses combinaisons que l'on y rencontre peut donner une confirmation supplémentaire des différents niveaux d'énergie.

Vibrations C-H fondamentales -

Nous en attendons 4 en infrarouge. Or, on n'observe que deux bandes très intenses et nos efforts pour les dédoubler ne nous ont donné que de faibles épaulements ne permettant pas de mesures. Comme nous l'avons déjà fait, nous considérerons donc les deux vibrations symétriques comme confondues à 2862 cm^{-1}, et de même les deux antisymétriques à 2935. Les intensités ont d'ailleurs justifié ce point de vue.

Le cas des fréquences Raman a été traité précédemment.

Région comprise entre les fondamentales C-H et leurs premiers harmoniques -

On peut s'attendre à retrouver, entre 3000 et 4500 cm^{-1}, tout le spectre de basses fréquences, combiné aux vibrations C-H. Mais on doit, pour que l'étude

...

présente quelque valeur, prendre en considération toutes les fondamentales C-H, et tenir compte des règles de sélection.

Nous rappelons ci-dessous ces règles pour la symétrie D_{3d} et pour les niveaux de nombre quantique 2, quelquefois 3 ou 4 :

$A_{1g}\,A_{1g} = A_{1g}$			
$A_{1g}\,A_{1u} = A_{1u}$	$A_{1u}\,A_{1u} = A_{1g}$		
$A_{1g}\,A_{2g} = A_{2g}$	$A_{1u}\,A_{2g} = A_{2u}$	$A_{2g}\,A_{2g} = A_{1g}$	
$A_{1g}\,A_{2u} = A_{2u}$	$A_{1u}\,A_{2u} = A_{2g}$	$A_{2g}\,A_{2u} = A_{1u}$	$A_{2u}\,A_{2u} = A_{1g}$
$A_{1g}\,E_g = E_g$	$A_{1u}\,E_g = E_u$	$A_{2g}\,E_g = E_g$	$A_{2u}\,E_g = E_u$
$A_{1g}\,E_u = E_u$	$A_{1u}\,E_u = E_g$	$A_{2g}\,E_u = E_u$	$A_{2u}\,E_u = E_g$
$(E_g)^2 = A_{1g} + E_g$	$(E_u)^2 = A_{1g} + E_g$	$E_g\,E'_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$	
$(E_g)^3 = A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$(E_u)^3 = A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$E_u\,E'_u = A_{1g} + A_{2g} + E_g$	
$(E_g)^4 = A_{1g} + 2\,E_g$	$(E_u)^4 = A_{1g} + 2\,E_g$	$E_g\,E_u = A_{1u} + A_{2u} + E_u$	

Tableau 9

Dans le tableau 10, sont prévues les positions des combinaisons actives en infrarouge, à partir des interprétations déjà données. Il nous manquait pourtant les fréquences des oscillations interdites. Nous verrons que $\Delta(A_{1u})$ se situe vers 960 cm^{-1} (donc assez loin du nombre 1256 calculé). Elle ne peut être confirmée ici, car elle donne des combinaisons dans la région d'absorption de la vapeur d'eau. Quant aux déformations gauches $\delta(A_{1u}$ et $A_{2g})$ et $\varepsilon(A_{1u}$ et $A_{2g})$, nous les supposerons au même endroit que les δ et ε permises, car chacune d'elles est orthogonale à toutes les autres oscillations, et elles sont respectivement données par les mêmes expressions. D'ailleurs $\varepsilon(E_g)$ et $\varepsilon(E_u)$ voisinent déjà à 1267 et 1259, ainsi que $\delta(E_g)$ et $\delta(E_u)$ à 1350 et 1348.

Il restait à comparer les positions calculées à celles observées (dont la liste est dans le tableau 1). La figure 11 montre que la concordance est excellente dans la plupart des cas.

La position 238 cm^{-1} de la fondamentale la plus basse $\alpha(E_u)$, méritait d'être confirmée. Elle donne les bandes 3096 et 3160 cm^{-1}, qui sans elle, ne trouveraient pas d'explication. De 4000 à 4500, les fréquences attendues se groupent par paquets, correspondant sensiblement à l'absorption observée. On constate de plus que les combinaisons dues à la vibration $\alpha(A_{2u}) = 527$ sont bien marquées, ce qui confirme l'attribution, alors que nous n'avons constaté aucune bande pouvant provenir de $\alpha(A_{2u}) = 667$.

Quelques maxima d'absorption, qui ne correspondent pas exactement à des positions calculées, peuvent s'interpréter comme combinaisons du deuxième ordre de fortes bandes; c'est le cas de :

3041 proche de 2665 + 384 = 3049
et de 2619 + 426 = 3045
4345 qui est certainement le deuxième harmonique des déformations $\beta(CH_2)$

...

		$\Delta_a(A_{1g})$ = 2938	$\Delta_s(A_{1g})$ = 2852	$\Delta_a(A_{2u})$ = 2935	$\Delta_s(A_{2u})$ = 2862	$\Delta_a(E_g)$ = 2923	$\Delta_s(E_g)$ = 2852	$\Delta_a(E_u)$ = 2935	$\Delta_s(E_u)$ = 2862
$\alpha(E_u)$	238	E_u 3176	3090			$A_{2u}+E_u$ 3161	3090		
$\alpha(A_{1g})$	384			A_{2u} 3319	3246			E_u 3319	3246
$\alpha(E_g)$	426			E_u 3361	3288			$A_{2u}+E_u$ 3361	3288
$\alpha(A_{2u})$	527	A_{2u} 3465	3379			E_u 3450	3379		
$\Delta(A_{1g})$	802			A_{2u} 3737	3664			E_u 3737	3664
$\Delta(E_u)$	862	E_u 3800	3714			$A_{2u}+E_u$ 3785	3714		
$\Delta(E_g)$	1029			E_u 3964	3891			$A_{2u}+E_u$ 3964	3891
$\gamma(A_{2u})$	905	A_{2u} 3843	3757			E_u 3828	3757		
$\gamma(E_u)$	1041	E_u 3979	3893			$A_{2u}+E_u$ 3964	3893		
$\gamma(A_{1g})$, $\gamma(E_g)$	1157			A_{2u}, E_u 4092	4019			E_u, $A_{2u}+E_u$ 4092	4019
$\varepsilon(E_u)$	1259	E_u 4197	4111			$A_{2u}+E_u$ 4182	4111		
$\varepsilon(E_g)$	1267			E_u 4202	4129			$A_{2u}+E_u$ 4202	4129
$\delta(E_u)$	1350	E_u 4288	4202			$A_{2u}+E_u$ 4273	4202		
$\delta(E_g)$	1348			E_u 4283	4210			$A_{2u}+E_u$ 4283	4210
$\beta(A_{1g})$, $\beta(E_g)$	1443			A_{2u}, E_u 4378	4305			E_u, $A_{2u}+E_u$ 4378	4305
$\beta(A_{2u})$, $\beta(E_u)$	1453	A_{2u}, E_u 4391	4305			E_u, $A_{2u}+E_u$ 4376	4305		
$\Delta(A_{1u})$	960					E_u 3883	3812		
$\varepsilon(A_{1u})$, $\varepsilon(A_{2g})$	1260					E_u 4183	4112		
								E_u 4195	4122
$\delta(A_{1u})$, $\delta(A_{2g})$	1350					E_u 4273	4202		
								E_u 4285	4212

Tableau 10 - Combinaisons possibles de 3000 à 4500 cm^{-1}.

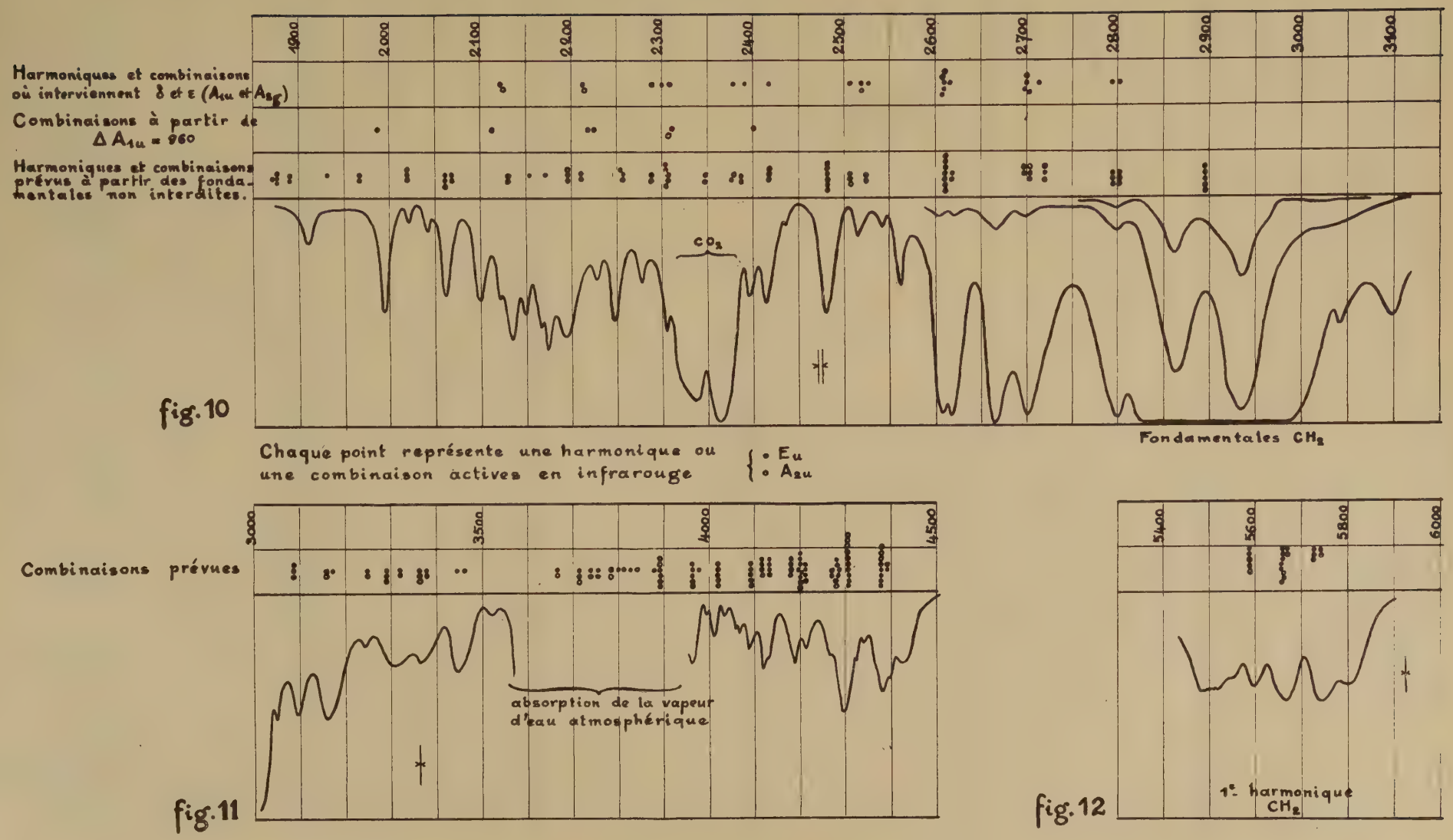


fig. 10

fig. 11

fig. 12

Interprétation des spectres infrarouges du cyclohexane de 2000 à 6000 cm^{-1}

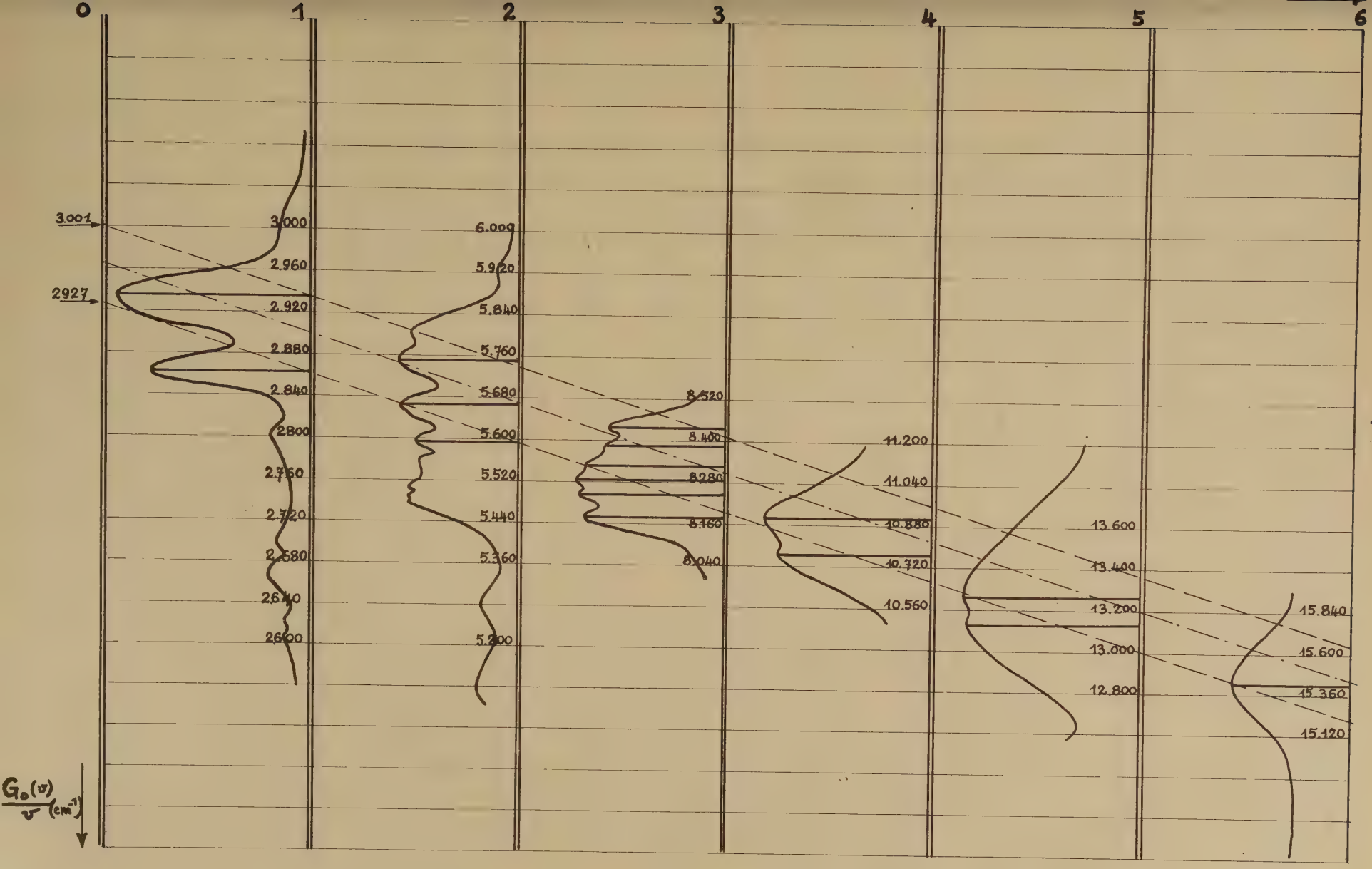


fig. 13 - Vibrations fondamentales CH du cyclohexane, leurs harmoniques et leurs combinaisons.

	$\alpha(E_u)$ 238	$\alpha(A_{1g})$ 384	$\alpha(E_g)$ 426	$\alpha(A_{2u})$ 527	$\Delta(A_{1g})$ 80
$\alpha(E_u)$ 238					
$\alpha(A_{1g})$ 384	E_u 622				
$\alpha(E_g)$ 426	$A_{2u}+E_u$ 664				
$\alpha(A_{2u})$ 527	(E_g 765)	A_{2u} 911	E_u 953		
$\Delta(A_{1g})$ 802	E_u 1040			A_{2u} 1329	
$\Delta(E_u)$ 862		E_u 1246	$A_{2u}+E_u$ 1288		E_u 166
$\Delta(E_g)$ 1029	$A_{2u}+E_u$ 1267			E_u 1556	
$\gamma(A_{2u})$ 905		A_{2u} 1289	E_u 1331		A_{2u} 170
$\gamma(E_u)$ 1041		E_u 1425	$A_{2u}+E_u$ 1467		E_u 184
$\gamma(A_{1g})$, $\gamma(E_g)$ } 1157	E_u, $A_{2u}+E_u$ } 1395			A_{2u}, E_u } 1684	
$\varepsilon(E_u)$ 1259		E_u 1643	$A_{2u}+E_u$ 1685		E_u 206
$\varepsilon(E_g)$ 1267	$A_{2u}+E_u$ 1505			E_u 1794	
$\delta(E_u)$ 1350		E_u 1734	$A_{2u}+E_u$ 1776		E_u 215
$\delta(E_g)$ 1348	$A_{2u}+E_u$ 1586			E_u 1875	
$\beta(A_{1g})$, $\beta(E_g)$ } 1443	E_u, $A_{2u}+E_u$ } 1681			A_{2u}, E_u } 1970	
$\beta(A_{2u})$, $\beta(E_u)$ } 1453		A_{2u}, E_u } 1837	E_u, $A_{2u}+E_u$ } 1879		A_{2u}, E_u } 225
$\Delta(A_{1u})$ 960			E_u 1386		
$\varepsilon(A_{1u})$, $\varepsilon(A_{2g})$ } 1260	E_u 1498		E_u 1686		
$\delta(A_{1u})$, $\delta(A_{2g})$ } 1350	E_u 1588		E_u 1776		

Tableau 11 - Combinaisons binaires

	$\beta(E_g)$ 1443	β
$\beta(A_{2u})$	E_u } 2896	
$\beta(E_u)$	$A_{2u}+E_u$ }	
$\Delta(A_{1u})$	E_u 2403	
$\varepsilon(A_{1u})$	E_u 2703	
$\varepsilon(A_{2g})$		E
$\delta(A_{1u})$	E_u 2793	
$\delta(A_{2g})$		E

$\Delta(E_u)$ 862	$\Delta(E_g)$ 1029	$\gamma(A_{2u})$ 905	$\gamma(E_u)$ 1041	$\gamma(A_{1g})$ 1157	$\gamma(E_g)$ 1157	$\varepsilon(E_u)$ 1
				E_u 2416	$A_{2u}+E_u$ 2416	
$A_{2u}+E_u$ 1891						$A_{2u}+E_u$ 2
	E_u 1934			E_u 2507	$A_{2u}+E_u$ 2507	
	$A_{2u}+E_u$ 2070					$A_{2u}+E_u$ 2
E_u } 2019		A_{2u} } 2062	E_u } 2198			E_u } 2
$A_{2u}+E_u$ }		E_u }	$A_{2u}+E_u$ }			$A_{2u}+E_u$ }
	$A_{2u}+E_u$ 2288					
$A_{2u}+E_u$ 2129		E_u 2172	$A_{2u}+E_u$ 2308			
	$A_{2u}+E_u$ 2379					
$A_{2u}+E_u$ 2210		E_u 2253	$A_{2u}+E_u$ 2389			
E_u } 2305		A_{2u} } 2348	E_u } 2484			
$A_{2u}+E_u$ }		E_u }	$A_{2u}+E_u$ }			
	E_u } 2482			A_{2u} } 2610	E_u } 2610	
	$A_{2u}+E_u$ }			E_u }	$A_{2u}+E_u$ }	
	E_u 1989				E_u 2117	
	E_u 2289				E_u 2417	
E_u 2122			E_u 2301			E_u 2
	E_u 2379				E_u 2507	
E_u 2212			E_u 2391			E_u 2

des fondamentales situées au dessous de 1500 cm^{-1}.

53	$\Delta(A_{1u})$ 960	$\varepsilon(A_{1u})$ 1260	$\varepsilon(A_{2g})$ 1260	$\delta(A_{1u})$ 1350
13	A_{2u} 2220	A_{2u} 2520		
			A_{2u} 2610	
303	A_{2u} 2310	A_{2u} 2610		A_{2u} 2700

(Eg) 1267	$\delta(E_u)$ 1350	$\delta(E_g)$ 1348	$\beta(A_{1g})$ 1443
2u+Eu 2617			
	$A_{2u}+E_u$ 2698		
	$\left.\begin{matrix} E_u \\ A_{2u}+E_u \end{matrix}\right\}$ 2793		
$\left.\begin{matrix} u \\ 2u+E_u \end{matrix}\right\}$ 2720		$\left.\begin{matrix} E_u \\ A_{2u}+E_u \end{matrix}\right\}$ 2801	$\left.\begin{matrix} A_{2u} \\ E_u \end{matrix}\right\}$ 2896
u 2227		E_u 2308	
u 2527		E_u 2608	
	E_u 2610		
u 2617		E_u 2698	
	E_u 2700		

Il est à remarquer que nous n'avons fait aucune correction d'anharmonicité. La bonne concordance entre les positions ainsi calculées et les fortes bandes observées semble montrer que l'anharmonicité est négligeable pour les combinaisons où interviennent des fondamentales inférieures à 1500 cm^{-1}.

Harmoniques des vibrations CH -

Les travaux antérieurs, tels que ceux de ELLIS [27] , FOX et MARTIN [30] , LIDDEL et KASPER [64] , SHURMAN et KLEIN [95] , MECKE et VIERLING [72] , KREUTZER [54] , étant limités à un ou deux harmoniques, ou présentant une résolution qu'il nous était possible de dépasser, nous avons repris les spectres sur les appareils dont nous disposions, en portant une attention particulière à leur étalonnage. Les résultats sont représentés sur la figure 7.

L'énergie d'un oscillateur anharmonique est donnée par la formule (*) :

$$E_v = hc\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

dans laquelle ω_e est la fréquence fondamentale, sans anharmonicité, et v le nombre quantique. Nous tiendrons compte ici du terme principal et du premier terme correctif seulement ($x_e \ll 1$), ce qui est suffisant pour l'interprétation de nos résultats. L'énergie au zéro absolu, évaluée en nombres d'onde, est donnée par :

$$E_0/h\nu = G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \dots$$

Si on prend cette énergie comme niveau d'origine, les autres niveaux sont donnés par :

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \dots$$

avec $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \dots$ et $\omega_0 x_0 = \omega_e x_e + \dots$

Lorsqu'on représente $\frac{G_0(v)}{v}$ en fonction du nombre quantique v, les points représentatifs doivent être sensiblement alignés sur la droite d'équation :

$$\frac{G_0(v)}{v} = \omega_0 - \omega_0 x_0 v$$

Pour le cyclohexane, on devrait donc mettre en évidence deux droites correspondant respectivement aux vibrations C-H symétriques Δ_s et antisymétriques Δ_a. C'est ce que nous avons fait sur le graphique 13.

On en déduit : $\begin{cases} \omega_0(\Delta_s) = 2927 \\ \omega_0(\Delta_a) = 3001 \end{cases}$ $\begin{cases} x_0(\Delta_s) = 0{,}0223 \\ x_0(\Delta_a) = 0{,}0219 \end{cases}$

valeurs qui permettent de calculer :

a - les coefficients d'anharmonicité $\begin{cases} x_e(\Delta_s) = 0{,}0218 \\ x_e(\Delta_a) = 0{,}0214 \end{cases}$

b - la position des fondamentales sans anharmonicité $\begin{cases} \omega_e(\Delta_s) = 2992 \\ \omega_e(\Delta_a) = 3067 \end{cases}$

...

(*) Nous empruntons nos notations à HERZBERG [46]

Pour tracer les deux droites correspondant à Δ_a et Δ_s, nous avons surtout envisagé les régions des fondamentales et des combinaisons binaires et ternaires, qui sont résolues en un certain nombre de composantes. Les combinaisons du quatrième, cinquième et sixième ordre nous ont permis de confirmer la pente de nos droites. Leur simplicité n'est qu'apparente, car elles sont en réalité composées d'une très grande quantité de bandes. On peut avoir une idée de la répartition et du nombre de celles-ci en calculant les poids statistiques des différents niveaux possibles correspondant à des nombres quantiques v allant de 1 à 6. C'est ce que nous avons fait dans le tableau qui suit, où nous avons supposé, pour plus de simplicité, les 6 oscillations fondamentales A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u du type Δ_s confondues en ν_1, les 6 oscillations analogues du type Δ_a confondues en ν_2, sans tenir compte évidemment de l'anharmonicité, des règles de sélection et de l'intensité.

combinaisons	v	Positions et poids statistiques des différents niveaux.
du 6e ordre	6	462 1512 2646 3136 2646 1512 462
du 5e ordre	5	252 756 1176 1176 756 252
du 4e ordre	4	126 336 441 336 126
ternaires	3	56 126 126 56
binaires	2	21 36 21
fondamentales	1	6 6
		ν_1 (Δ_a) $\frac{G(v)}{v}$ $\longrightarrow$ (Δ_s) ν_2

Tableau 12 - Les nombres sont les poids des fréquences correspondantes.

On conçoit qu'à partir de $v = 3$ ou 4, il devienne impossible d'observer des bandes bien séparées, et qu'on n'ait, pour $v = 6$, qu'un seul maximum, contrairement aux résultats d'ELLIS.

Nous avons tenté de préciser les combinaisons binaires; dans ce but, nous avons calculé leurs positions à partir de l'ensemble des fondamentales CH, par la formule :

$$\nu_c = (\nu_{f_1} + \nu_{f_2})(1 - x_o - x_o^2)$$

avec $x_o = 0{,}0221$.

Nous donnons ci-dessous la liste des fréquences trouvées, actives en infrarouge.

E_u : 5740 cm^{-1}	E_u : 5669	$E_u + A_{2u}$: 5657	E_u : 5586
A_{2u} : 5740	A_{2u} : 5669	A_{2u} : 5657	$E_u + A_{2u}$: 5586
$A_{2u} + E_u$: 5725	E_u : 5657	E_u : 5654	E_u : 5586
E_u : 5725	E_u : 5657	$E_u + A_{2u}$: 5654	E_u : 5586
	E_u : 5657		
type Δ_a + type Δ_a	type Δ_a + type Δ_s		type Δ_s + type Δ_s

...

En les comparant aux spectres (fig.12), on voit que les trois domaines d'absorption attendus correspondent aux maxima 5755 - 5665 - 5592 d'une manière satisfaisante. Avec le gaz, seules deux de ces bandes sont intenses, et naturellement décalées par rapport à celles du liquide; ce sont les paquets $\Delta_a+\Delta_a$ et $\Delta_a+\Delta_s$, le troisième $\Delta_s+\Delta_s$ restant moins marqué.

Les autres maxima situés en dehors de la région 5592 - 5755 peuvent également s'expliquer raisonnablement :

L'absorption de 5477 à 5554 trouve sans doute son origine dans la combinaison des fondamentales CH_2 avec les bandes relativement intenses 2698 - 2667 - 2622 - 2606, elles-mêmes harmoniques des déformations gauches CH_2, comme nous le verrons bientôt.

Il est plus difficile d'interpréter le sommet 5801; peut-être provient-il de la combinaison des fondamentales Δ_a(CH), avec une autre série d'harmoniques des déformations de valence CH_2, que nous calculerons vers 2886. Si l'on admet encore que, pour les combinaisons où il intervient de basses fréquences, l'anharmonicité devient très faible, l'explication peut être quantitativement correcte.

Dans le cas des combinaisons des vibrations CH, d'ordre supérieur au second, il est impossible d'envisager une étude approfondie.

Domaine de 2000 à 3000 cm^{-1} -

Les spectres pris dans cette région, avec une épaisseur de cyclohexane liquide de 1 mm, présentaient un grand nombre de bandes (fig.10), et méritaient une tentative d'interprétation.

Le tableau 11 indique (pour l'infrarouge seulement) l'activité et la position des combinaisons binaires des oscillations inférieures à 1500 cm^{-1}, et la figure 10 illustre les résultats. Un bon nombre des bandes observées peut être ainsi expliqué, parfois d'une manière très satisfaisante, comme les maxima intenses à 2800 - 2701 - 2619 - 2608. Pourtant, les bandes situées à 1993 - 2100 - 2227 - 2563 - 2665 ne peuvent s'interpréter à partir des fondamentales non interdites.

La considération de δ et ε(A_{1u} et A_{2g}) ne nous a guère apporté d'éclaircissements, mais si l'on a recours à $\Delta(A_{1u})$, la position 960 cm^{-1} pour cette vibration donne une très bonne explication des bandes de 1993 et 2227 cm^{-1}, et approximativement de la bande 2100 cm^{-1}. Aucune autre position de $\Delta(A_{1u})$ ne le permet; de plus, nous verrons qu'il existe, dans le spectre infrarouge du deutérocyclohexane, une bande assez intense à 966 cm^{-1}, qui serait l'apparition de $\Delta(A_{1u})$ avec l'abaissement de la symétrie.

Enfin les phénomènes de résonance et les combinaisons d'ordre supérieur ne sont pas à exclure dans tous les spectres que nous venons d'étudier.

Les diverses méthodes qui viennent d'être appliquées dans l'intention première de fixer les niveaux fondamentaux d'énergie conduisent à des résultats concordants, que nous avons concentrés dans les colonnes 2 et 5 du tableau 1, en regard des données spectrales. Nous pourrons maintenant aborder la deuxième partie de l'étude du cyclohexane : la recherche des constantes de force.

...

7 - Evaluation du potentiel moléculaire -

Nous avons déjà déterminé, pour le mode A_{1g}, une matrice $\mathcal{F}(A_{1g})$ de constantes de force dans l'hypothèse de la rigidité progressive. Il nous est maintenant possible d'effectuer le même calcul pour les autres modes, grâce à l'interprétation qui vient d'être faite. L'application de la formule (36) nous conduit aux matrices $\mathcal{F}(A_{1u})$, $\mathcal{F}(A_{2g})$, $\mathcal{F}(A_{2u})$, $\mathcal{F}(E_g)$, $\mathcal{F}(E_u)$, reproduites sur le tableau 13. Pour les exprimer sous leur forme habituelle, c'est-à-dire dans le système de déplacement de valence, on doit utiliser la formule (37). Voici quelques éléments de la matrice F des constantes (matrice carrée complète de rang 54), dans ce système :

Constante d'allongement de la liaison C-H	$4,546.10^5$ d/cm
Constante d'allongement de la liaison C-C	3,569 - -
Constante de déformation de l'angle H-C-H	0,566 s^2 - -
Constante de déformation de l'angle C-C-C	0,413 s'^2 - -
Constante de déformation de l'angle C-C-H	0,455 s^2 - -
Interaction entre deux liaisons C-C voisines: C_i-C_j sur C_i-C_k . .	$0,348.10^5$ -
Interaction entre une C-C et une C-H voisines: C_i-C_j sur C_i-H_p . .	0,104 - -
Interaction entre une C-C et une C-H voisines: C_i-C_j sur C_i-H_π . .	0,150 - -
Interaction entre une C-C et un angle C-C-C adjacent : C_i-C_j sur C_j-C_i-C_k . .	0,179 s' - -
Interaction entre deux angles C-C-C ayant C-C en commun : C_j-C_i-C_k sur C_i-C_j-C_l . .	0,043 s'^2 - -
Interaction entre un angle H-C-H et un angle C-C-H ayant C-H en commun : H_p-C_i-H_π sur C_j-C_i-H_p . .	0,284 s^2 - -

Un examen critique de ces valeurs, par rapport à celles publiées pour les hydrocarbures plus simples, étudiés d'une manière approfondie, montre que les constantes de force CH, et de déformation CH_2 sont tout à fait normales, la constante de déformation C-C-H est correcte, mais la constante de déformation C-C-C et surtout la constante de force C-C sont beaucoup plus faibles que les valeurs attendues (0,7 et 4,5 à 5.10^5 d/cm) pour les hydrocarbures saturés normaux auxquels appartient le cyclohexane. Avant de conclure à un abaissement aussi important de la constante de liaison C-C, comme le font RAMSAY et SUTHERLAND, il était nécessaire d'étudier si le désaccord ne provenait pas des approximations faites, c'est-à-dire des formes données, pour W et X, par les équations (34) et (35).

Nous avons admis que dans l'expression $\mathcal{Q} = W\mathcal{R}$ des coordonnées normales en fonction des coordonnées symétriques, $\mathcal{Q}(\Delta)$ était indépendante de α; $\mathcal{Q}(\gamma)$ était indépendante de α et Δ; $\mathcal{Q}(\beta)$ était indépendante de α, Δ et γ, etc... Nous allons introduire un terme en α dans $\mathcal{Q}(\Delta)$, en considérant, à la place de W déjà calculée, la matrice $\overline{W}$:

$$(49) \quad \overline{W} = WT \qquad \text{avec} \qquad (49') \quad T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & & 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \cdots & 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix}$$

$\overline{W}$ devra donc vérifier la formule :

$$(50) \quad \mathcal{G} = \overline{W}\overline{W}' = WTT'W'$$

...

$(A_{1g}) =$

	Δa	Δs	β	γ	Δ	α
Δa	4.567	0	0	-0.033Δ	-0.041	$-0.058\Delta'$
Δs		4.545	0.041Δ	0	0.267	0
β			$0.570\Delta^2$	0	-0.267Δ	0
γ				$0.376\Delta^2$	-0.020Δ	$-0.029\Delta\Delta'$
Δ					(4.161	$0.285\Delta'$
α						$0.404\Delta'^2$)

$(A_1u) =$

	δ	ε	Δ
δ	$0.534\Delta^2$	0	0
ε		$0.398\Delta^2$	0
Δ			2.487

$(A_{2g}) =$

	δ	ε
δ	$0.534\Delta^2$	0
ε		$0.398\Delta^2$

$\overline{\mathcal{F}}(A_{1g}) =$

	Δ	α	
	4.695	$0.806\Delta'$	Δ
		$0.477\Delta'^2$	α

$\overline{\mathcal{F}}(E_u) =$

	Δ	α	
	5.478	$1.454\Delta'$	Δ
		$0.704\Delta'^2$	α

$\overline{\mathcal{F}}(E_g) =$

	Δ	α	
	4.408	$1.194\Delta'$	Δ
		$0.632\Delta'^2$	α

Correction due a l'interaction Δ, α.

$(A_{2u}) =$

	Δa	Δs	β	γ	α
Δa	4.554	-0.005	0.005Δ	-0.020Δ	$0.036\Delta'$
Δs		4.562	0.054Δ	-0.002Δ	$-0.036\Delta'$
β			$0.565\Delta^2$	$0.002\Delta^2$	$0.036\Delta\Delta'$
γ				$0.230\Delta^2$	$0.018\Delta\Delta'$
α					$0.253\Delta'^2$

$(E_g) =$

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
Δa	4.514	0.003	-0.003Δ	0	0	-0.037Δ	-0.021	$0.029\Delta'$
Δs		4.528	0.051Δ	0	0	-0.001Δ	0.080	$-0.038\Delta'$
β			$0.559\Delta^2$	0	0	$0.001\Delta^2$	-0.080Δ	$0.038\Delta\Delta'$
δ				$0.532\Delta^2$	0	0	0	0
ε					$0.403\Delta^2$	0	0	0
γ						$0.374\Delta^2$	0.009Δ	$0.012\Delta\Delta'$
Δ							(3.485	$0.302\Delta'$
α								$0.402\Delta'^2$)

$(E_u) =$

	Δa	Δs	β	δ	ε	γ	Δ	α
Δa	4.552	0	0	0	0	-0.029Δ	-0.035	$-0.036\Delta'$
Δs		4.568	0.047Δ	0	0	0	0.193	$-0.008\Delta'$
β			$0.572\Delta^2$	0	0	0	-0.193Δ	$0.008\Delta\Delta'$
δ				$0.534\Delta^2$	0	0	0	0
ε					$0.398\Delta^2$	0	0	0
γ						$0.303\Delta^2$	-0.017Δ	$-0.018\Delta\Delta'$
Δ							(3.900	$0.487\Delta'$
α								$0.509\Delta'^2$)

Tableau 13 – Matrices des constantes de force dans le système de coordonnées symétriques

Si l'on définit $\bar{X}$ par :

$$(51) \qquad \bar{X} = T'X$$

les nouvelles constantes de force s'obtiendront par la relation :

$$(52) \qquad \bar{\mathcal{F}} = \bar{X}'\Lambda\bar{X} = X'T\Lambda T'X$$

Les constantes $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}$, $\mathcal{F}_{\alpha\Delta}$, $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$ prendront de nouvelles valeurs dépendant du paramètre ω. On peut représenter leurs variations par une ellipse de l'espace $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}, \mathcal{F}_{\alpha\Delta}, \mathcal{F}_{\alpha\alpha}$, située dans le plan :

$$(53) \qquad \mathcal{F}_{\Delta\Delta}\mathcal{G}_{\Delta\Delta} + 2\,\mathcal{F}_{\alpha\Delta}\mathcal{G}_{\alpha\Delta} + \mathcal{F}_{\alpha\alpha}\mathcal{G}_{\alpha\alpha} = \Lambda_\Delta + \Lambda_\alpha$$

Les constantes autres que les trois précédentes ne varient pas sensiblement. Notre ellipse peut être matérialisée plus commodément par ses deux projections sur les plans $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}$, $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$, d'une part, $\mathcal{F}_{\alpha\Delta}$, $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$, d'autre part, ses équations paramétriques étant :

$$(54a) \qquad \mathcal{F}_{\Delta\Delta} = \left[\left(x_{\alpha\Delta}^2 - x_{\Delta\Delta}^2\right)\cos 2\omega - 2\,x_{\Delta\Delta}x_{\alpha\Delta}\sin 2\omega\right]\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\Delta}{2} + \left(x_{\alpha\Delta}^2 + x_{\Delta\Delta}^2\right)\frac{\Lambda_\alpha + \Lambda_\Delta}{2}$$

$$(54b) \qquad \mathcal{F}_{\alpha\Delta} = \left[x_{\alpha\Delta}x_{\alpha\alpha}\cos 2\omega - x_{\Delta\Delta}x_{\alpha\alpha}\sin 2\omega\right]\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\Delta}{2} + x_{\alpha\Delta}x_{\alpha\alpha}\frac{\Lambda_\alpha + \Lambda_\Delta}{2}$$

$$(54c) \qquad \mathcal{F}_{\alpha\alpha} = x_{\alpha\alpha}^2\cos 2\omega\,\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\Delta}{2} + x_{\alpha\alpha}^2\,\frac{\Lambda_\alpha + \Lambda_\Delta}{2}$$

les x étant les éléments de la matrice X.

Nous avons ainsi introduit trois arbitraires dans notre calcul, un pour chacun des modes où se trouvent à la fois une oscillation α et une Δ ; ce sont $\omega(A_{1g})$, $\omega(E_g)$, $\omega(E_u)$. Cherchons à les fixer non plus par des hypothèses sur la forme de la relation donnant les coordonnées normales, mais par des restrictions sur l'expression du potentiel. Celui-ci, jusqu'à présent fonction quadratique la plus générale des 48 coordonnées internes R_i, peut être raisonnablement réduit jusqu'à la forme correspondant à la matrice F, que nous reproduisons ainsi que la liste des termes considérés (tableaux 14 et 15). L'application de la formule (20) nous a alors donné l'expression du potentiel dans le système de coordonnées symétriques, qui se divise en autant de sous-matrices que de modes de symétrie, comme le montre le tableau 16. On remarque les termes suivants :

$$\begin{cases}\mathcal{F}_{\Delta\Delta}(A_{1g}) = F + 2f_c + 2f_c' \\ \mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{1g}) = \Phi + 2\varphi + 2\varphi'\end{cases} \quad \begin{cases}\mathcal{F}_{\Delta\Delta}(E_u) = F + f_c - f_c' \\ \mathcal{F}_{\alpha\alpha}(E_u) = \Phi + \varphi - \varphi'\end{cases} \quad \begin{cases}\mathcal{F}_{\Delta\Delta}(E_g) = F - f_c - f_c' \\ \mathcal{F}_{\alpha\alpha}(E_g) = \Phi - \varphi - \varphi'\end{cases} \quad \begin{cases}\mathcal{F}_{\Delta\Delta}(A_{1u}) = F - 2f_c + 2f_c' \\ \mathcal{F}_{\alpha\alpha}(A_{2u}) = \Phi - 2\varphi + 2\varphi'\end{cases}$$

Dans nos premières tentatives, nous avons négligé les constantes d'interaction f_c' et φ'. La forme en progression arithmétique prise alors par les expressions ci-dessus, motivait une résolution graphique du problème.

Si on figure dans 4 plans parallèles, obtenus par translation de l'un d'eux de $\vec{a}$, $3\vec{a}$ et $4\vec{a}$ le long d'un axe qui lui est normal, les 4 diagrammes $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}$ en fonction de $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$ dans les 4 modes A_{1g}, E_u, E_g et dans un mode fictif A_u rassemblant les 2 modes A_{1u} et A_{2u}, les 4 points représentatifs des constantes des 4 modes devront être alignés; la figure du mode A_u se réduit d'ailleurs à un point Ω. Nous avons de plus :

$$\varphi_\alpha = \frac{\mathcal{F}_{\alpha\Delta}(A_{1g})}{2} = \frac{\mathcal{F}_{\alpha\Delta}(E_u)}{\sqrt{3}} = \mathcal{F}_{\alpha\Delta}(E_g)$$

L'épure reproduite sur la figure 14 est une perspective. La partie inférieure représente les 3 ellipses $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}$ en fonction de $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$ dans les 3 modes A_{1g}, E_u, E_g. La trace dans le plan Π de la droite cherchée permet de lire immédiatement F et Φ. Malheureusement, nous n'avons trouvé aucune droite passant par Ω et s'appuyant sur les 3 ellipses.

Nous avons alors supposé également l'intervention d'un terme en Δ dans la coordonnée normale $Q(\gamma)$; une interaction entre ces deux vibrations était en effet possible, étant donné le voisinage de leurs fréquences. La matrice T avait la forme :

$$(55) \qquad T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & 1 & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & \cos\omega_1 & -\sin\omega_1 & 0 \\ & & \sin\omega_1 & \cos\omega_1 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & 1 & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & 1 & 0 & 0 \\ & & 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \cdots & 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix}$$

et nous avons dû étudier 3 équations séculaires du 3e degré. Nous représentions, sur chaque plan de l'épure , non plus une ellipse, mais une série d'ellipses correspondant à des valeurs croissantes de ω_1. Les solutions, recherchées par une droite comme précédemment, nous permettaient de satisfaire également les conditions relatives à φ_α, grâce à la partie supérieure de l'épure. Nous avons ainsi trouvé des valeurs bien délimitées et très correctes des constantes incriminées (en 10^5 d/cm):

$$F = 4{,}90 \qquad \Phi = 0{,}60\, s'^2 \qquad f_c = 1{,}2 \qquad \varphi_\alpha = 0{,}6\, s' \qquad \varphi = 0{,}17\, s'^2$$

Mais les constantes relatives à l'oscillation γ devenaient un peu anormales :

$$\mathcal{F}_{\gamma\gamma}(A_{1g}) = 0{,}255\, s^2 \qquad \mathcal{F}_{\gamma\gamma}(E_u) = 0{,}221\, s^2 \qquad \mathcal{F}_{\gamma\gamma}(E_g) = 0{,}368\, s^2$$

Elles étaient en effet légèrement faibles. D'autre part les 6 interactions suivantes :

$$\mathcal{F}_{\gamma\Delta}(A_{1g}) = 0{,}372\, s \qquad \mathcal{F}_{\gamma\Delta}(E_u) = 0{,}087\, s \qquad \mathcal{F}_{\gamma\Delta}(E_g) = -0{,}267\, s$$
$$\mathcal{F}_{\gamma\alpha}(A_{1g}) = -0{,}233\, ss' \qquad \mathcal{F}_{\gamma\alpha}(E_u) = -0{,}090\, ss' \qquad \mathcal{F}_{\gamma\alpha}(E_g) = -0{,}173\, ss'$$

étaient prévues nulles d'après le tableau 16. Enfin, les taux d'interaction, évalués par les valeurs des paramètres ω et ω_1, étaient parfois élevés :

$$A_{1g} : \omega = 40°,\ \omega_1 = 50° \ ; \quad E_u : \omega = 12°,\ \omega_1 = 60° \ ; \quad E_g : \omega = 40°,\ \omega_1 = 0$$

Dans ces conditions, une intervention aussi marquante de la vibration Δ dans la coordonnée normale $Q(\gamma)$ n'était pas confirmée, et nous avons dû rechercher une autre solution. Nous l'avons trouvée en laissant de côté les vibrations du type γ, et en prenant en considération les constantes d'interaction f_c' et φ', jusqu'à présent négligées. La droite considérée précédemment ne subsiste pas, elle doit être corrigée par les 4 vecteurs V (A_{1g}), V (E_u), V (E_g), V (A_u), dont les projections suivant $\mathcal{F}_{\alpha\alpha}$ et $\mathcal{F}_{\Delta\Delta}$ sont :

$$V\,(A_{1g}) \text{ et } V\,(A_u) \begin{cases} 2\varphi' \\ 2 f_c' \end{cases} \qquad V\,(E_u) \text{ et } V\,(E_g) \begin{cases} -\varphi' \\ -f_c' \end{cases}$$

...

Constantes de force.

F_1	Constante de vibration des liaison CH_ε
F_2	——— " ——— CH_x
F	——— " ——— CC
Φ	Constante de déformation des angles CCC
Ψ_1	——— " ——— CCH_ε
Ψ_2	——— " ——— CCH_x

Constantes d'interaction

f	Interaction	C_0H_ε/C_0H_x	ayant C_0 en commun
f_1	———	C_0H_ε/C_0C_1	C_0
f_2	———	C_0H_x/C_0C_1	C_0
φ_α	———	$C_0C_1/C_0C_1C_2$	C_0C_1
φ	———	$C_0C_1C_2/C_1C_2C_3$	C_1C_2
f_c	———	C_0C_1/C_1C_2	C_1
ξ	———	C_0H/C_1C_0H	C_0H
η	———	C_0C_1/C_0C_1H	C_0C_1
θ	———	$C_0C_1C_2/C_0C_1H$	C_0C_1
τ	———	$C_0C_1C_2/C_1C_0H$	C_1C_0
ψ	———	C_0C_1H/C_2C_1H	C_1H
χ	———	$C_0C_1H_\varepsilon/C_0C_1H_x$	C_0C_1
λ	———	$C_0C_1H_x/C_1C_0H_x$	C_1C_0
μ	———	$C_0C_1H_\varepsilon/C_1C_0H_\varepsilon$	C_1C_0
ν	———	$C_0C_1H_\varepsilon/C_1C_0H_x$	C_1C_0
f'_c	———	C_0C_1/C_2C_3	
φ'	———	$C_0C_1C_2/C_2C_3C_4$	

Tableau 14 -

F	q_{ip}	q_{jq}	q_{ls}	q_{nu}	q_{mt}	q_{kr}	$q_{i\varpi}$	$q_{j\chi}$	$q_{l\sigma}$	$q_{n\upsilon}$	$q_{m\tau}$	$q_{k\varrho}$
q_{ip}	F_1						f					
q_{jq}		F_1						f				
q_{ls}			F_1						f			
q_{nu}				F_1						f		
q_{mt}					F_1						f	
q_{kr}						F_1						f
$q_{i\varpi}$							F_2					
$q_{j\chi}$								F_2				
$q_{l\sigma}$									F_2			
$q_{n\upsilon}$										F_2		
$q_{m\tau}$											F_2	
$q_{k\varrho}$												F_2
q_{ij}												
q_{jl}												
q_{ln}												
q_{nm}												
q_{mk}												
q_{ki}												
α_i												
α_j												
α_l												
α_n												
α_m												
α_k												
$\zeta_j^{\chi l}$ $\zeta_i^{\varpi j}$												
$\zeta_l^{\sigma n}$												
$\zeta_n^{\upsilon m}$												
$\zeta_m^{\tau k}$												
$\zeta_k^{\varrho i}$												
$\zeta_j^{\chi i}$ $\zeta_i^{\varpi k}$												
$\zeta_l^{\sigma j}$												
$\zeta_n^{\upsilon l}$												
$\zeta_m^{\tau n}$												
$\zeta_k^{\varrho m}$												
ζ_j^{qi} ζ_i^{pk}												
ζ_l^{sj}												
ζ_n^{ul}												
ζ_m^{tn}												
ζ_k^{rm}												
ζ_j^{ql} ζ_i^{pj}												
ζ_l^{sn}												
ζ_n^{um}												
ζ_m^{tk}												
ζ_k^{ri}												

Tableau 15 -

q_{ij}	q_{jl}	q_{ln}	q_{nm}	q_{mk}	q_{ki}	α_i	α_j	α_l	α_n	α_m	α_k	$\zeta_i^{\varpi j}$	$\zeta_j^{\chi l}$	$\zeta_l^{\sigma n}$	$\zeta_n^{\upsilon m}$
f_1					f_1										
f_1	f_1														
	f_1	f_1													
		f_1	f_1												
			f_1	f_1											
				f_1											
				f_1	f_1										
f_2					f_2							ξ			
f_2	f_2												ξ		
	f_2	f_2												ξ	
		f_2	f_2												ξ
			f_2	f_2											
				f_2											
				f_2	f_2										
F	f_c				f_c	φ_α						η			
	F	f_c					φ_α						η		
		F	f_c					φ_α						η	
			F	f_c					φ_α						η
				F						φ_α					
					f_c						φ_α				
					F	φ_α									
						Φ	φ					θ			
							Φ	φ				τ	θ		
								Φ	φ				τ	θ	
									Φ	φ				τ	θ
										Φ	φ				τ
											Φ				
												Ψ_2			
													Ψ_2		
														Ψ_2	
															Ψ_2

$\zeta_i^{\varpi k}\ \zeta_j^{\chi i}\ \zeta_l^{\sigma j}\ \zeta_n^{\upsilon l}\ \zeta_m^{\tau n}\ \zeta_k^{\rho m}$	$\zeta_i^{pk}\ \zeta_j^{qi}\ \zeta_l^{sj}\ \zeta_n^{ul}\ \zeta_m^{tn}\ \zeta_k^{xm}$	$\zeta_i^{pj}\ \zeta_j^{ql}\ \zeta_l^{sn}\ \zeta_n^{um}\ \zeta_m^{tk}\ \zeta_k^{xi}$
	ξ	ξ
	ξ	ξ
	ξ	ξ
	ξ	ξ
	ξ	ξ
	ξ	ξ
ξ		
ξ		
ξ		
ξ		
ξ		
ξ		
η	η	η
η	η	η
η	η	η
η	η	η
η	η	η
η	η	η
η	η	η
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$	$\theta\ \tau$
$\psi\ \lambda$	ν	χ
$\psi\ \lambda$	ν	χ
$\psi\ \lambda$	ν	χ
$\psi\ \lambda$	ν	χ
$\psi\ \lambda$	ν	χ
$\psi\ \lambda$	ν	χ
Ψ_2	χ	ν
Ψ_2	χ	ν
Ψ_2	χ	ν
Ψ_2	χ	ν
Ψ_2	χ	ν
Ψ_2	χ	ν
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
	Ψ_1	$\psi\ \mu$
		Ψ_1
		Ψ_1
		Ψ_1
		Ψ_1
		Ψ_1
		Ψ_1

$$\mathcal{F}(A_{1g}) = \begin{array}{|cccc|}
\Delta_a & \Delta_s & \beta & \\
(F_1+F_2)/2 - f & (F_1-F_2)/2 & 0 & \\
 & (F_1+F_2)/2 + f & \sqrt{2}\,\xi & \\
 & & (\Psi_1+\Psi_2+2\psi+\lambda+\mu+2\nu+2\chi)/2 & (\Psi_2-\Psi_1 \\
 & & & (\Psi_1+\Psi_2+2 \\
\hline
\end{array}$$

$$\mathcal{F}(A_{1u}) = \begin{array}{|cccc|}
\delta & \varepsilon & \Delta \\
(\Psi_1+\Psi_2-2\psi+\lambda+\mu-2\nu-2\chi)/2 & (\Psi_2-\Psi_1+\lambda-\mu)/2 & 0 \\
 & (\Psi_1+\Psi_2-2\psi+\lambda+\mu+2\nu+2\chi)/2 & 2\eta \\
 & & F-2f \\
\hline
\end{array}$$

$$\mathcal{F}(A_{2g}) = \begin{array}{|cc|c}
\delta & \varepsilon & \\
(\Psi_1+\Psi_2-2\psi-\lambda-\mu+2\nu-2\chi)/2 & (\Psi_2-\Psi_1-\lambda+\mu)/2 & \delta \\
 & (\Psi_1+\Psi_2-2\psi-\lambda-\mu-2\nu+2\chi)/2 & \varepsilon \\
\hline
\end{array}$$

$$\mathcal{F}(A_{2u}) = \begin{array}{|cccc|}
\Delta_a & \Delta_s & \beta & \\
(F_1+F_2)/2 - f & (F_1-F_2)/2 & 0 & \\
 & (F_1+F_2)/2 + f & \sqrt{2}\,\xi & \\
 & & (\Psi_1+\Psi_2+2\psi-\lambda-\mu-2\nu+2\chi)/2 & (\Psi_2-\Psi_1 \\
 & & & (\Psi_1+\Psi_2+2\psi \\
\hline
\end{array}$$

$$\mathcal{F}(E_g) = \begin{array}{|ccccc|}
\Delta_a & \Delta_s & \beta & \delta & \\
(F_1+F_2)/2 - f & (F_1-F_2)/2 & 0 & 0 & \\
 & (F_1+F_2)/2 + f & \sqrt{2}\,\xi & 0 & \\
 & & (\Psi_1+\Psi_2+2\psi+2\chi)/2-(\lambda+\mu+2\nu)/4 & 0 & \\
 & & & (\Psi_1+\Psi_2-2\psi-2\chi)/ & \\
\hline
\end{array}$$

$$\mathcal{F}(E_u) = \begin{array}{|ccccc|}
\Delta_a & \Delta_s & \beta & \delta & \\
(F_1+F_2)/2-f & (F_1-F_2)/2 & 0 & 0 & \\
 & (F_1+F_2)/2+f & \sqrt{2}\,\xi & 0 & \\
 & & (\Psi_1+\Psi_2+2\psi+2\chi)/2+(\lambda+\mu+2\nu)/4 & 0 & \\
 & & & (\Psi_1+\Psi_2-2\psi-2\chi & \\
\hline
\end{array}$$

Tableau 16 -

Δ	α	
$\sqrt{2}\,(f_1 - f_2)$	0	Δ_α
$\sqrt{2}\,(f_1 + f_2)$	0	Δ_s
2η	$2(\theta + \tau)$	β
0	0	γ
$F + 2f_c + 2f_c'$	$2\varphi_\alpha$	Δ
	$\Phi + 2\varphi + 2\varphi'$	α

α	
0	Δ_α
0	Δ_s
$2(\theta - \tau)$	β
0	γ
$\Phi - 2\varphi + 2\varphi'$	α

ε	γ	Δ	α	
0	$-\sqrt{2}\,\xi_s$	$(f_1 - f_2)/\sqrt{2}$	0	Δ_α
0	0	$(f_1 + f_2)/\sqrt{2}$	0	Δ_s
0	$(2\Psi_2 - 2\Psi_1 - \lambda + \mu)/4$	η	$2\theta - \tau$	β
$(2\Psi_2 - 2\Psi_1 + \lambda - \mu)/4$	0	0	0	δ
$(\Psi_1 + \Psi_2 - 2\psi + 2\chi)/2 + (\lambda + \mu + 2\nu)/4$	0	$-\sqrt{3}\,\eta$	$-\sqrt{3}\,\tau$	ε
	$(\Psi_1 + \Psi_2 + 2\psi - 2\chi)/2 - (\lambda + \mu - 2\nu)/4$	0	0	γ
		$F - f_c - f_c'$	φ_α	Δ
			$\Phi - \varphi - \varphi'$	α

ε	γ	Δ	α	
0	$-\sqrt{2}\,\xi_s$	$\sqrt{6}\,(f_1 - f_2)/2$	0	Δ_α
0	0	$\sqrt{6}\,(f_1 + f_2)/2$	0	Δ_s
0	$(2\Psi_2 - 2\Psi_1 + \lambda - \mu)/4$	$\sqrt{3}\,\eta$	$2\theta + \tau$	β
$(2\Psi_2 - 2\Psi_1 - \lambda + \mu)/4$	0	0	0	δ
$(\Psi_1 + \Psi_2 - 2\psi + 2\chi)/2 - (\lambda + \mu + 2\nu)/4$	0	η	$\sqrt{3}\,\tau$	ε
	$(\Psi_1 + \Psi_2 + 2\psi - 2\chi)/2 + (\lambda + \mu - 2\nu)/4$	0	0	γ
		$F + f_c - f_c'$	$\sqrt{3}\,\varphi_\alpha$	Δ
			$\Phi + \varphi - \varphi'$	α

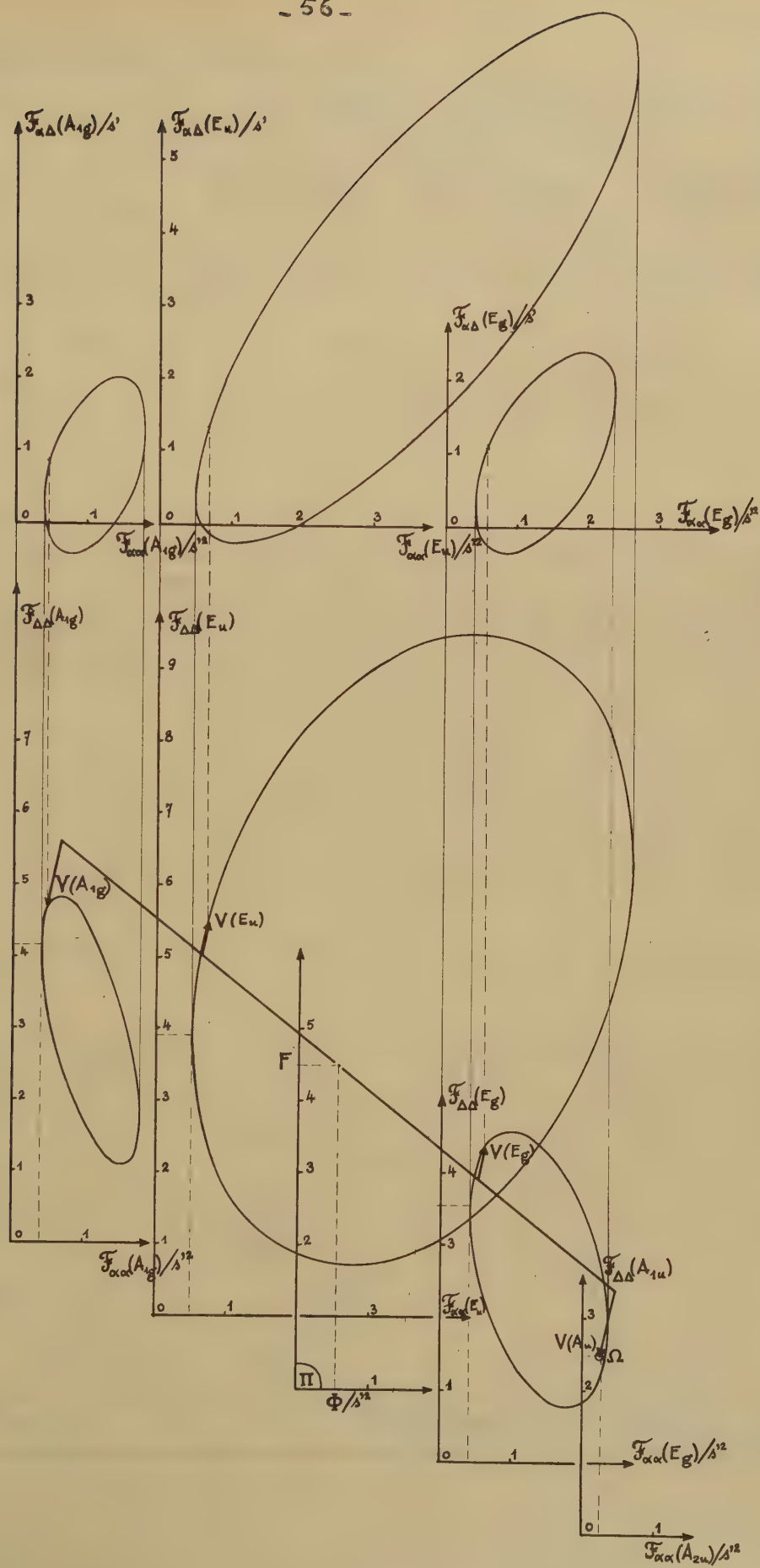


fig.14-Détermination des constantes de force du cycle

La solution tracée sur l'épure donne :

$$F = 4{,}5.10^5 \text{ d/cm} \quad \Phi = 0{,}55 s'^2 \quad f_c = 0{,}55$$
$$f'_c = -0{,}45 \quad \varphi = 0{,}05 s'^2 \quad \varphi' = -0{,}1 s'^2 \quad \varphi_\alpha \simeq 0{,}4 s'$$

et il n'en existe pas d'autre qui soit satisfaisante. Les taux d'interaction, sont tout à fait acceptables :

$$\omega(A_{1g}) = 14° \qquad \omega(E_u) = 10° \qquad \omega(E_g) = 20°$$

La correction qui en résulte pour les matrices X et $\mathcal{F}$ figure sur les tableaux 6 et 13.

Conclusions -

Le principal résultat de cette étude est de montrer que la constante de liaison C-C du cyclohexane a une valeur comparable à celles des carbures saturés étudiés jusqu'à présent. Il en est de même des autres constantes. Si ces valeurs correctes ont été obtenues, c'est parce que nous avons considéré un potentiel suffisamment complet. Remarquons que les constantes d'interaction de deux liaisons C-C sont positives ou négatives suivant que ces deux liaisons sont adjacentes ($f_c > 0$), ou séparées par une autre ($f'_c < 0$). DUCHESNE [22] obtient un résultat identique pour les systèmes de liaisons conjuguées, comme la cyanamide et le cycle benzénique; il en donne une explication, qui d'ailleurs est indépendante de la présence d'électrons π et semble tout aussi valable pour une chaine saturée, puisqu'il suffit de remarquer que lorsque la longueur d'une liaison augmente, son ordre s'abaisse. Le même auteur note le signe positif de certaines interactions liaison-angle. C'est ici le cas de l'interaction entre un angle C-C-C et un côté de l'angle.

Voici une comparaison des différentes constantes calculées dans des cas similaires :

Constantes	C_6H_{12}	Ethane			Propane	n-Butane	
Force de liaison C-H (10^5 d/cm)	4,54			5,15	4,99	4,99	
" " " C-C	4,5	4,50	4,53	4,47	4,47	4,47	
Déformation angulaire H-C-H $/s^2$	0,56			0,45			
" " C-C-C $/s'^2$	0,55				0,70	0,70	
" " C-C-H $/s^2$	0,45			0,58			
Interaction C_o-C_1/C_1-C_2	0,55						>0
" C_o-C_1/C_2-C_3	-0,45						<0
" C_o-C_1/C_o-C_1-C_2 $/s'$	0,4						>0
Références		[93]	[65]	[26]	[26]	[26]	[23]

...

Le potentiel moléculaire du cyclohexane confirme ainsi l'hypothèse du cycle sans tension. L'état électronique des atomes de carbone est par conséquent le même que dans les hydrocarbures aliphatiques saturés.

Un autre résultat intéressant a été d'apprécier la valeur de l'hypothèse des molécules semi-rigides, tout au moins dans le cas du cyclohexane. Bien que relativement simple, elle se présente comme la seule méthode générale proposée jusqu'à présent. Elle nous est donc apparue une étape indispensable et souvent suffisante dans les calculs de potentiel. Mais il est nécessaire de comparer ses résultats avec les valeurs attendues pour les constantes principales et de vérifier que les nombreuses constantes d'interaction prévues négligeables, le sont effectivement. Dans les cas où il y a divergence grave, la méthode des matrices T, que nous proposons, permet d'étudier si des corrections sont possibles. Dans le cas d'équations du second degré, elle équivaut à celle que plusieurs auteurs ont proposée [36, 98] , mais on peut aborder les équations de degré quelconque et introduire exactement les interactions désirées.

Grâce à ces moyens de calcul, il semble possible d'envisager, sinon une évaluation précise des champs de forces moléculaires, du moins une comparaison très profitable des constantes de nombreuses substances, avec l'espoir de les concilier entre elles et de les relier aux propriétés chimiques.

...

CHAPITRE IV

CYCLOHEXANES DEUTERES

Le dépouillement des spectres du cyclohexane permet d'espérer une extension profitable de cette étude à d'autres molécules possédant le même cycle hexacarboné. Deux directions peuvent être envisagées pour cette généralisation : conservation de la symétrie D_{3d}, ce qui donnera encore des spectres relativement simples, ou au contraire son abandon, mais un abandon en quelque sorte progressif. Dans ce second cas, l'étude de séries de substances doit permettre d'établir entre leurs fréquences d'absorption une filiation facilitant leur interprétation.

Mais les composés à aborder en premier lieu sont naturellement les dérivés deutérés.

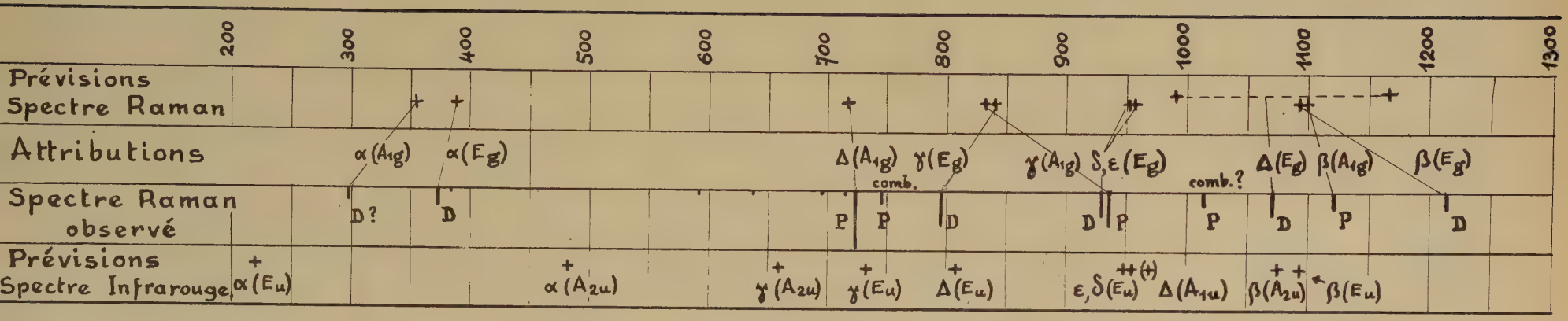
CYCLOHEXANE- d_{12}

Le spectre Raman ainsi que la polarisation des raies ont été obtenus par LANGSETH et BAK [56], et sont reproduits sur le tableau 17. Il n'existe malheureusement aucun spectre infrarouge de cette substance, et en son absence, nous pourrons seulement tenter d'interpréter le spectre de diffusion. Nous avons supposé la structure et le potentiel identiques à ceux du cyclohexane. Les coordonnées internes et les coordonnées symétriques ont été conservées. Les matrices $\mathbf{U}$ et $\mathcal{F}$ (tableaux 3 et 13) sont donc encore valables. La seule différence entre les deux molécules se manifeste dans l'expression analytique (18) de $\mathcal{G}$, par l'intermédiaire des masses m_i. Nous avons ici également remplacé $\mathcal{G}$ par $\Gamma = 3 m_c \mathcal{G}$. Les nombres d'onde calculés sont portés sur le tableau 17 et la figure 15, en regard des vibrations expérimentales. Nous avons fait deux essais successifs, l'un, comme pour le cyclohexane, en utilisant simplement les constantes du mode A_{1g} pour tous les modes, l'autre avec le potentiel complet calculé dans l'hypothèse de rigidité progressive (tableau 13), mais sans tenir compte de la correction due à l'interaction α, Δ. Nous avons porté entre parenthèses les valeurs qui diffèrent sensiblement des précédentes, en considérant cette interaction.

Le nombre et l'ordre des raies sont les mêmes que pour le cyclohexane. Au dessous de 1300 cm^{-1}, nous attendons 10 raies dont 4 polarisées. LANGSETH en observe 11 dont 5 polarisées, si l'on excepte les raies de faible intensité. Malgré ce nombre important, il conclut à la symétrie D_{6h} de C_6H_{12} et de C_6D_{12}, principalement sur la foi de la polarisation de la raie 384. Or pour C_6H_{12}, ce résultat est contredit par tous les autres auteurs, et la symétrie D_{3d} est admise d'une manière générale. Nous n'attacherons donc pas d'importance à la polarisation de la raie 298,2, qui est probablement l'oscillation $\alpha(A_{1g})$.

Nous avons fait appel, pour préciser notre interprétation, à la règle des produits de TELLER, sous la forme suivante : Soit Π_h le produit des fréquences fondamentales d'un certain mode de C_6H_{12}, Π_d le même produit pour C_6D_{12}; nous avons d'après (21) :

...



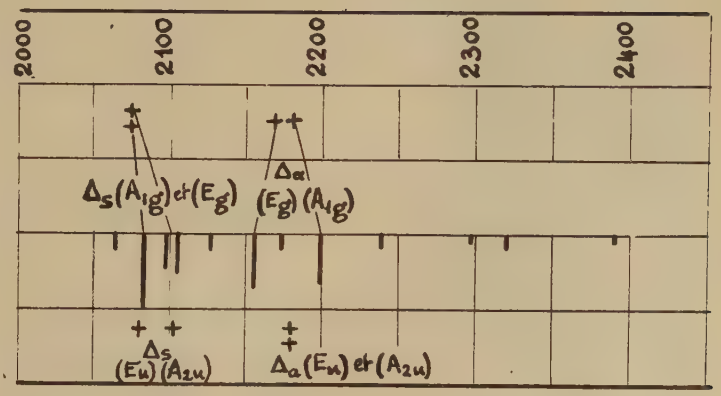


fig.15 - Cyclohexane - d_{12}

Spectre Raman observé par Langseth et Bak [56]			Interprétations A	Interprétations B	Interprétations C	Fréquences de diffusion calculées: Potentiel approché	Fréquences de diffusion calculées: Potentiel exact	Fréquences infrarouges calculées: Désignations	Fréquences infrarouges calculées: Potentiel approché	Fréquences infrarouges calculées: Potentiel exact
						Les fréquences ci-dessous correspondent aux fondamentales de la colonne A				
298,2	(1)	D	$\alpha(A_{1g})$	$\alpha(A_{1g})$	$\alpha(A_{1g})$	355	355 (377)	$\alpha(E_u)$	181,4	219
373,2	(2)	D	$\alpha(E_g)$	$\alpha(E_g)$	$\alpha(E_g)$	372	392 (446)			
385	(0)									
593	(0)							$\alpha(A_{2u})$	439	483
637	(0)									
696	(0)									
715,9	(0)							$\gamma(A_{2u})$	919	657
723,8	(10)	P	$\Delta(A_{1g})$	$\Delta(A_{1g})$	$\Delta(A_{1g})$	717	717 (748)	$\gamma(E_u)$	734	833
746,2	(1)	P	harm.	harm.	harm.					
795,6	(5)	D	$\gamma(E_g)$	$\gamma(E_g)$	$\gamma(E_g)$	847	834	$\Delta(E_u)$	833	809
931	(3)	D	δ et $\varepsilon(E_g)$	δ et $\varepsilon(E_g)$	δ et $\varepsilon(E_g)$	δ:890 ε:1020	δ:953 ε:957	$\varepsilon(E_u)$	1020	951
937,2	(5)	P	$\gamma(A_{1g})$			836	836	$\delta(E_u)$	890	954
1014,8	(1)	P	comb.	$\gamma(A_{1g})$	$\Delta(E_g)$					
1070,6	(3)	D	$\Delta(E_g)$	$\Delta(E_g)$	$\gamma(A_{1g})$	1136	990 (1166)	$\Delta(A_{1u})$	1256	970
1119,8	(2)	P	$\beta(A_{1g})$	$\beta(A_{1g})$	$\beta(A_{1g})$	1094	1094	$\beta(A_{2u})$	1133	1075
1214,1	(2)	D	$\beta(E_g)$	$\beta(E_g)$	$\beta(E_g)$	1067	1098	$\beta(E_u)$	1084	1094
1305	(0)									
			A B C							
2064,3	(1)									
2082,8	(10)			$\Delta_s(A_{1g})$		2075	2075	$\Delta_s(E_u)$	2073	2080
2097,6	(4)							$\Delta_s(A_{2u})$	2087	2102
2106,6	(5)			?> $\Delta_s(E_g)$		2075	2076			
2127,0	(1)									
2154,6	(6)			$\Delta_\alpha(E_g)$		2176	2170			
2173,8	(1)							$\Delta_\alpha(E_u)$	2168	2179
2199,7	(6)			$\Delta_\alpha(A_{1g})$		2181	2181	$\Delta_\alpha(A_{2u})$	2187	2180
2239,3	(1)									
2298,1	(1/2)									
2320,9	(1)									
2390,9	(1/2)									

es fréquences obtenues avec le potentiel tenant compte du couplage ($\alpha\Delta$) sont reproduites ntre parenthèses, lorsqu'elles diffèrent des fréquences sans couplage.

Produits de Teller-Redlich			
Modes	Interprétations A	Interprétations B	Interprétations C
$A_{1g} + E_g$ (prévu 0,0344)	0,0351	0,0382	0,0382
A_{1g} (prévu 0,2500)	0,2410	0,2608	0,2750
E_g (prévu 0,1377)	0,1456	0,1466	0,1390
δ et ε (E_g) (prévu 0,5164)	0,5066	0,5106	0,5106

Tableau 17 - Cyclohexane d_{12}. Interprétation du spectre Raman et prévision du spectre d'absorption.

$$\frac{\Pi_d}{\Pi_h} = \sqrt{\frac{|\mathcal{G}_d|}{|\mathcal{G}_h|}} = \sqrt{\frac{|\Gamma_d|}{|\Gamma_h|}}$$

Les valeurs attendues pour $\sqrt{\frac{|\Gamma_d|}{|\Gamma_h|}}$ sont les suivantes :

0,2500 pour le mode A_{1g}
0,1377 pour le mode E_g
0,0344 pour l'ensemble des modes A_{1g} et E_g

D'autre part, $\Gamma(E_g)$ se scindant en deux sous-matrices, E_g peut être lui-même considéré comme formé de deux sous-groupes, et on obtient :

0,2667 pour l'ensemble $\alpha, \Delta, \gamma, \beta, \Delta_s, \Delta_a (E_g)$
0,5164 pour l'ensemble $\delta, \varepsilon (E_g)$

Parmi les différents essais d'attribution que nous avons tentés, nous en avons retenu 3 que nous reportons sur le tableau 17 (ainsi que les valeurs Π_d/Π_h observées). Les différences résident dans la position des vibrations $\Delta(E_g)$, $\gamma(A_{1g})$, δ et $\varepsilon(E_g)$. L'interprétation A ne contredit que la polarisation de la raie 298,2 = $\alpha(A_{1g})$; deux polarisations seraient anormales avec B et 4 avec C. Aussi choisirons-nous A.

Les raies 373,2 (P) et 723,8 (P,très intense) représentent respectivement la déformation $\alpha(E_g)$ et la pulsation $\Delta(A_{1g})$ du cycle. La position 795,6 (D) est probablement $\gamma(E_g)$. Aucune attribution faisant intervenir la fréquence 746,2 (P) n'a été confirmée par les produits de TELLIER, mais cette raie s'explique comme premier harmonique de 373,2, de symétrie $(E_g)^2 = A_{1g} + E_g$ - $\delta(E_g)$ et $\varepsilon(E_g)$ se trouvent sans doute superposés à 931 (D); le calcul donne, en effet, des valeurs très voisines pour ces deux déformations gauches. La fondamentale $\gamma(A_{1g})$ doit être soit à 937,2 (P), soit à 1014,8 (P), mais cette dernière raie peut aussi représenter une combinaison telle que $\Delta(E_u) + \alpha(E_u) = A_{1g} + E_g$ prévue à 809 + 219 = 1028. $\beta(A_{1g})$ se situe très probablement à 1119,8 (P). Enfin nous disposons de 1070,6 (D) et 1214,1 (D), pour placer $\Delta(E_g)$ et $\beta(E_g)$, la première oscillation occupant certainement la première position, assez proche de la fréquence correspondante du cyclohexane.

Nous constatons que les meilleurs résultats,pour les fréquences calculées, sont obtenus avec le potentiel complet de C_6H_{12}, mais sans couplage α, Δ. Celui-ci semble influer surtout sur $\Delta(E_g)$ qui passe de 990 à 1166. La position 1070,6 observée est intermédiaire, ce qui laisserait supposer que le couplage α, Δ serait un peu moins important pour C_6D_{12} que pour C_6H_{12}.

Le spectre de 2000 à 2400 cm^{-1} est beaucoup plus complexe qu'on ne l'attend. Nous constatons la présence de 5 fortes raies, alors qu'on n'en prévoit que 4 au maximum. $\Delta_s(A_{1g})$, plus intense que $\Delta_a(A_{1g})$ est sans doute à 2082,8, la seconde se trouvant à 2199,7. Il nous reste 2154,6 pour situer $\Delta_a(E_g)$ et l'une des deux raies voisines 2106,6 et 2097,6 pour $\Delta_s(E_g)$. En outre, l'existence de produits incomplètement deutérés n'est peut-être pas à exclure; en effet, $\frac{1}{60}^{ième}$ de l'hydrogène non substitué correspond à 20 % de molécules $C_6D_{11}H$.

Si l'interprétation que nous venons de donner est en quelques points sujette à caution, elle permet pourtant une certitude : la symétrie D_{3d} de C_6D_{12},

...

ce qui ne faisait aucun doute d'ailleurs, le nombre de raies observées étant trop important pour un cycle plan et trop faible pour un cycle en bateau.

Il faut préciser que nous ne pouvions espérer de prévisions parfaites par le calcul, pour la raison suivante: La formule (15), seule applicable en l'absence de moyens spéciaux pour la résolution d'équations séculaires d'ordre élevé, manque d'exactitude lorsque des termes non diagonaux C_{ki} atteignent, comme nous l'avons constaté, une valeur relative importante par rapport à la différence des termes diagonaux $C_{kk} - C_{ii}$.

Nous avons, par la même occasion, tenté de prédire les fréquences d'absorption de C_6D_{12} (tableau 17). Il serait souhaitable d'obtenir ses spectres infrarouges, ainsi que de vérifier les polarisations du spectre de diffusion.

...

CYCLOHEXANE - d_1

Préparation -

Le monodeutérocyclohexane a été obtenu suivant la méthode indiquée par LANGSETH et BAK [56] . A partir du cyclohexanol commercial, que nous avons purifié par distillation, nous avons préparé le bromocyclohexane, par action de l'acide bromhydrique gazeux en excès. Le taux de transformation par rapport au cyclohexanol, mesuré par l'indice de saponification était de 96 %. Le produit obtenu a été décanté, neutralisé, séché et distillé. Les constantes du bromocyclohexane ont été mesurées : $E_{30} = 69°$ $n_D^{20} = 1,4943$.

Nous sommes ensuite passé au dérivé magnésien, qui s'est formé avec un rendement de 75 %, et que nous avons décomposé par de l'eau lourde, la décomposition étant totale, d'après la réaction :

$$C_6H_{11}\,Mg\,Br + D_2O \longrightarrow C_6H_{11}D + Mg\,Br\,OD$$

La distillation du résultat a permis de séparer successivement l'éther dans lequel la réaction avait été effectuée, le deutérocyclohexane, et les produits plus lourds. Nous n'avons pu mesurer directement la quantité de cyclohexane ordinaire contenue dans le produit ainsi préparé, mais nous l'estimons à 1,5 % environ, car l'eau lourde utilisée était à 97 % de D_2O, le reste étant formé surtout de HDO, et un peu de H_2O. Le deutérocyclohexane présente les caractéristiques : $E_{760} = 81°$ $n_D^{24} = 1,4249$.

Résultats expérimentaux -

Les spectres à l'état liquide et à l'état vapeur sont reproduits sur les figures 6 et 8 en regard de ceux du cyclohexane. Nous rapportons sur le tableau 18, le spectre Raman de LANGSETH et BAK, ainsi que celui que Mlle M. HARRAND a bien voulu prendre de notre produit.

On constate que toutes les raies et bandes de C_6H_{12} se retrouvent dans $C_6H_{11}D$. Mais il en est apparu un bon nombre de nouvelles; nous allons tenter de les expliquer par un calcul de perturbations permettant d'évaluer approximativement les déplacements de fréquences dus à l'introduction du deutérium à la place d'un hydrogène, sans aucun changement de structure.

Etude théorique -

Les faits suivants sont à prévoir :

a - On doit retrouver sans variations appréciables toutes les oscillations des groupements CH_2, c'est-à-dire :

Δ_a et Δ_s : vibrations symétrique et antisymétrique
β et γ : déformation angulaire et rotation dans le plan CH_2
δ et ε : déformations gauches.

ainsi que Δ et α : vibrations du cycle.

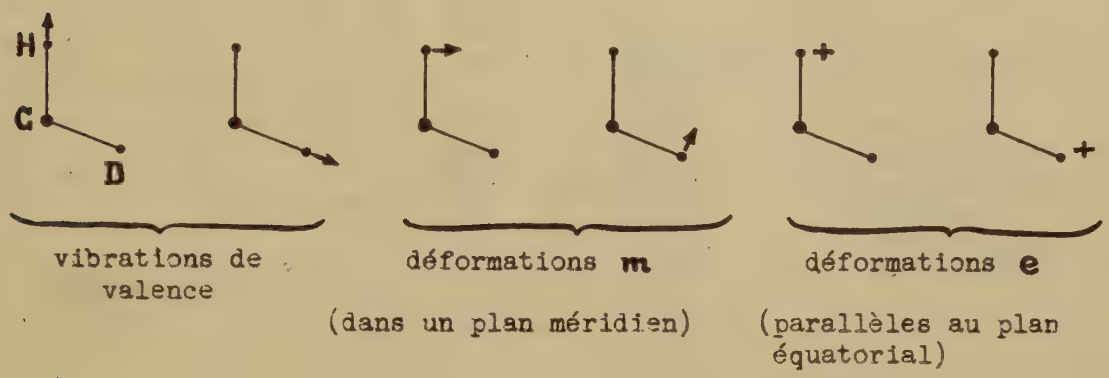
...

b - On doit voir apparaître les oscillations du groupement CHD, comportant :

1 vibration de valence Δ(CH) et 1 vibration de valence Δ(CD), plus ou moins couplées entre elles,

1 déformation plane m(CH) et 1 déformation plane m(CD), plus ou moins couplées entre elles,

1 déformation gauche e(CH) et 1 déformation gauche e(CD), plus ou moins couplées entre elles.



c - Peuvent apparaître aussi, moins intenses sans doute, les fréquences interdites dans C_6H_{12} par les règles de sélection, notamment la vibration du cycle $\Delta(A_{1u})$ totalement inactive, ainsi que toutes les autres qui n'étaient permises qu'en diffusion ou qu'en absorption.

d - La rupture de la symétrie peut entraîner un dédoublement plus ou moins important des dégénérées.

e - L'atome de deutérium semblant avoir des chances égales d'occuper une position "ε" ou une position "κ", une nouvelle raison de dédoublement des raies est à envisager.

Nous allons préciser ces différentes hypothèses par le calcul de vibration . Les coordonnées symétriques du cyclohexane, bien que ne répondant plus à la symétrie exacte du dérivé deutéré, ont été conservées, car elles sont encore une très bonne approximation des coordonnées normales, sauf pour les déplacements du deutérium. Nous précisons donc que les dénominations A_{1g}, A_{1u} ... seront maintenant purement symboliques, et destinées simplement à montrer la parenté des oscillations avec celles du cyclohexane.

L'équation séculaire prend la forme :

$$(56) \qquad \left| \mathcal{F}\Gamma^d - \lambda^d E \right| = 0$$

dans laquelle la matrice $\mathcal{F}$ reste identique à celle du cyclohexane, mais $\Gamma^d = 3 m_c \mathcal{G}^d$ a subi un accroissement γ^d par rapport à $\Gamma = 3 m_c \mathcal{G}$ du cyclohexane :

$$(57) \qquad \Gamma^d = \Gamma + \gamma^d$$

...

Spectres Raman d'après: Langseth et Bak		M. Harrand		Interprétation	Spectres infrarouges Liquide		Vapeur		Interprétation	Positions calculées
321	(0)				[220] ?				~α (E_u)	
370,7	(1)			~α (A_1g)						
375,9	(1)				516	F			~α (A_2u)	
423,2	(2)			~α (E_g)			629 P			
427,4	(2)				641	m	641 Q	//_K f	comb. 220+423	
566	(0)				674	tf	653 R			
589	(0)						711 ?			
699	? (0)				720	F	724 Q	//_K m	part. m (CD_K)	
725,8	(3)	728	(1)	part. m (CD_K)	751	tf	736 R			
745	(0)	746	(½)	2α(A_1g)	777	m				749
778,3	(½)				790	f				
798,7	(2)						812 P			
801,2	(10)	801	(8) P	~Δ (A_1g)	819	m	820 Q	⊥_ε m	part. m (CD_ε)	
811	(0)						830 R			
821,3	(½)				853	F	848		~Δ (E_u^a) ⊥	
852	(0)	866	(0)		862	F	855		~Δ (E_u^b) //	
940,5	(1)				878	m	864 Q	//	comb. 516+376	
963,2	(½)			comb. 220+720	896	F	879	F	~γ (A_2u)	
1027,1	(5)				904	F	891		part. e (CD_K)	
1034,1	(4)	1030	(3) D	~Δ (E_g)	917	m	899		part. e (CD_ε)	954
1052,8	(2)						910			
1076,6	(1)						919			
1106,5	(0)						957 P			
1133,6	(2)				966	m	965 Q	⊥_K m	~Δ (A_1u)	
1147,8	(1)						976 R			
1151,8	(1)						1008			
1162,4	(1)				1012	F	1016		comb. 801+220	
1168,5	(0)				1035	F	1024	F	~γ (E_u)	
1199,8	(1)						1032			
1255,1	(1)				1110	tf	1042			
1264,7	(4)	1264	(3) D	ε (CH_2)			1125 P			
1301,0	(2)				1140	m	1140 Q	⊥_K m	γ (E_g^a) ⊥ ?	
1348	(2)			δ (CH_2)			1155 R			
1447,1	(4)	1443	(3) D	β (CH_2)	1167	m				
1464,1	(1)				1203	tf	1194	f		
					1241	m				
2114,9	(1)				1263	F	1259	F	ε (CH_2)	
2144,1	(2)			Δ (CD_ε)	1305	F	1304	F	part. e (CH)	1306
2164,7	(2)	2167	(0)	Δ (CD_K)	1354	m	1354	f	δ (CH_2)	
2171,8	(2)			+ comb.	1452	TF	1450	TF	β (CH_2) + part. m (CH)	1329
2180,7	(0)									
2192	(0)				2094	f				
					2111	f	2115			
2631,6	(0)				2140	F	2135 P			
2656,0	(0)				2160	F	2146 Q	F	Δ (CD_ε)	
2669,3	(0)				2168	F	? R			2113
2688,3	(0)				2194	f	2166	F	Δ (CD_K) + comb.	
2697,6	(0)						2174	F		
							2182			
2853,8	(10)			Δ_s (CH_2)	2606	f				
2882,4	(2)			Δ (CH) ?	2672					
2922,1	(7)			Δ_a (CH_2)	2704					
2936,6	(8)				2802					
					2864	TF			Δ_s (CH_2)	
					2932	TF			Δ_a (CH_2)	Δ(CH) 2890
					3005	f				
					3145					
					3270					
					3420					
					4070					
					4245					
					4310					

Tableau 18 - Spectres du cyclohexane-d_1.

F_{yd}	A_{1g}						A_{1u}			A_{2g}		A		
	Δ_α	Δ_s	β	γ	Δ	α	δ	ε	Δ	δ	ε	Δ_α	Δ_s	β
A_{1g} Δ_α	$m=-6{,}78$	$\pm m$										m	$\pm m$	
Δ_s	$\pm p$	$p=-6{,}82$										$\pm p$	p	
β			$m'=-1{,}71$	$\mp m'$										m
γ			$\mp p'$	$p'=-1{,}13$										$\mp p$
Δ														
α														
A_{1u} δ							$m''=-1{,}39$	$\mp m''$		m''	$\mp m''$			
ε							$\mp p''$	$p''=-1{,}37$		$\mp p''$	p''			
Δ														
A_{2g} δ							m''	$\mp m''$		m''	$\mp m''$			
ε							$\mp p''$	p''		$\mp p''$	p''			
A_{2u} Δ_α	m	$\pm m$										m	$\pm m$	
Δ_s	$\pm p$	p										$\pm p$	p	
β			m'	$\mp m'$										m
γ			$\mp p'$	p'										$\mp p$
α														
E_g^a Δ_α	$m\sqrt{2}$	$\pm m\sqrt{2}$										$m\sqrt{2}$	$\pm m\sqrt{2}$	
Δ_s	$\pm p\sqrt{2}$	$p\sqrt{2}$										$\pm p\sqrt{2}$	$p\sqrt{2}$	
β			$m'\sqrt{2}$	$\mp m'\sqrt{2}$										m'
γ_δ			$\mp p'\sqrt{2}$	$p'\sqrt{2}$										$\mp p'$
ε							$m''\sqrt{2}$	$\mp m''\sqrt{2}$		$m''\sqrt{2}$	$\mp m''\sqrt{2}$			
Δ							$\mp p''\sqrt{2}$	$p''\sqrt{2}$		$\mp p''\sqrt{2}$	$p''\sqrt{2}$			
α														
E_u^b Δ_α	$m\sqrt{2}$	$\pm m\sqrt{2}$										$m\sqrt{2}$	$\pm m\sqrt{2}$	
Δ_s	$\pm p\sqrt{2}$	$p\sqrt{2}$										$\pm p\sqrt{2}$	$p\sqrt{2}$	
β			$m'\sqrt{2}$	$\mp m'\sqrt{2}$										m'
γ_δ			$\mp p'\sqrt{2}$	$p'\sqrt{2}$										$\mp p'$
ε							$m''\sqrt{2}$	$\mp m''\sqrt{2}$		$m''\sqrt{2}$	$\mp m''\sqrt{2}$			
Δ							$\mp p''\sqrt{2}$	$p''\sqrt{2}$		$\mp p''\sqrt{2}$	$p''\sqrt{2}$			
α														
E_g^b Δ_α														
Δ_s														
β														
γ_δ														
ε														
Δ														
α														
E_u^a Δ_α														
Δ_s														
β														
γ_δ														
ε														
Δ														
α														

Tableau 19 -

E_{2u}	E_{1g}	E_{2u}
β γ α	Δ_a Δ_s β γ δ ε Δ α	Δ_a Δ_s β γ δ ε Δ α
$\mp m'$ p'	$m\sqrt{2}$ $\pm m\sqrt{2}$ $\pm p\sqrt{2}$ $p\sqrt{2}$ $m'\sqrt{2}$ $\mp m'\sqrt{2}$ $\mp p'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$	$m\sqrt{2}$ $\pm m\sqrt{2}$ $\pm p\sqrt{2}$ $p\sqrt{2}$ $m'\sqrt{2}$ $\mp m'\sqrt{2}$ $\mp p'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$
	$m''\sqrt{2}$ $\mp m''\sqrt{2}$ $\mp p''\sqrt{2}$ $p''\sqrt{2}$	$m''\sqrt{2}$ $\mp m''\sqrt{2}$ $\mp p''\sqrt{2}$ $p''\sqrt{2}$
	$m''\sqrt{2}$ $\mp m''\sqrt{2}$ $\mp p''\sqrt{2}$ $p''\sqrt{2}$	$m''\sqrt{2}$ $\mp m''\sqrt{2}$ $\mp p''\sqrt{2}$ $p''\sqrt{2}$
$\mp m'$ p'	$m\sqrt{2}$ $\pm m\sqrt{2}$ $\pm p\sqrt{2}$ $p\sqrt{2}$ $m'\sqrt{2}$ $\mp m'\sqrt{2}$ $\mp p'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$	$m\sqrt{2}$ $\pm m\sqrt{2}$ $\pm p\sqrt{2}$ $p\sqrt{2}$ $m'\sqrt{2}$ $\mp m'\sqrt{2}$ $\mp p'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$
$\mp m'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$	$2m$ $\pm 2m$ $\pm 2p$ $2p$ $2m'$ $\mp 2m'$ $\mp 2p'$ $2p'$ $2m''$ $\mp 2m''$ $\mp 2p''$ $2p''$	$2m$ $\pm 2m$ $\pm 2p$ $2p$ $2m'$ $\mp 2m'$ $\mp 2p'$ $2p'$ $2m''$ $\mp 2m''$ $\mp 2p''$ $2p''$
$\mp m'\sqrt{2}$ $p'\sqrt{2}$	$2m$ $\pm 2m$ $\pm 2p$ $2p$ $2m'$ $\mp 2m'$ $\mp 2p'$ $2p'$ $2m''$ $\mp 2m''$ $\mp 2p''$ $2p''$	$2m$ $\pm 2m$ $\pm 2p$ $2p$ $2m'$ $\mp 2m'$ $\mp 2p'$ $2p'$ $2m''$ $\mp 2m''$ $\mp 2p''$ $2p''$

E_{2g}							E_{1u}							
Δ_s	β	γ	δ	ε	Δ	α	Δ_α	Δ_s	β	γ	δ	ε	Δ	α

qu'il existe un double signe, le signe supérieur
spond à D en π, le signe inférieur à D en p.

γ^d	A_{1g}						A_{1u}			A_{2g}		A_{2u}		
	Δ_a	Δ_s	β	γ	Δ	α	δ	ε	Δ	δ	ε	Δ_a	Δ_s	β
A_{1g} Δ_a	$-3/2$	$\mp 3/2$												
A_{1g} Δ_s	$\mp 3/2$	$-3/2$												
A_{1g} β			-3	± 3										
A_{1g} γ			± 3	-3										
A_{1g} Δ														
A_{1g} α														
A_{1u} δ							-3	± 3						
A_{1u} ε							± 3	-3						
A_{1u} Δ														
A_{2g} δ							-3	± 3		-3	± 3			
A_{2g} ε							± 3	-3		± 3	-3			
A_{2u} Δ_a	$-3/2$	$\mp 3/2$										$-3/2$	$\mp 3/2$	
A_{2u} Δ_s	$\mp 3/2$	$-3/2$										$\mp 3/2$	$-3/2$	
A_{2u} β			-3	± 3										-3
A_{2u} γ			± 3	-3										± 3
A_{2u} α														
E_g^a Δ_a	$-3/\sqrt{2}$	$\mp 3/\sqrt{2}$										$-3/\sqrt{2}$	$\mp 3/\sqrt{2}$	
E_g^a Δ_s	$\mp 3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$										$\mp 3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$	
E_g^a β			$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$										$-6/\sqrt{2}$
E_g^a γ_δ			$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$										$\pm 6/\sqrt{2}$
E_g^a ε							$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$		$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$			
E_g^a Δ							$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$		$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$			
E_g^a α														
E_u^b Δ_a	$-3/\sqrt{2}$	$\mp 3/\sqrt{2}$										$-3/\sqrt{2}$	$\mp 3/\sqrt{2}$	
E_u^b Δ_s	$\mp 3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$										$\mp 3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$	
E_u^b β			$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$										$-6/\sqrt{2}$
E_u^b γ_δ			$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$										$\pm 6/\sqrt{2}$
E_u^b ε							$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$		$-6/\sqrt{2}$	$\pm 6/\sqrt{2}$			
E_u^b Δ							$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$		$\pm 6/\sqrt{2}$	$-6/\sqrt{2}$			
E_u^b α														
E_g^b Δ_a														
E_g^b Δ_s														
E_g^b β														
E_g^b γ_δ														
E_g^b ε														
E_g^b Δ														
E_g^b α														
E_u^a Δ_a														
E_u^a Δ_s														
E_u^a β														
E_u^a γ_δ														
E_u^a ε														
E_u^a Δ														
E_u^a α														

Tableau 20 -

		E_{1g}								E_{2u}							
γ	α	Δ_α	Δ_s	β	γ	δ	ε	Δ	α	Δ_α	Δ_s	β	γ	δ	ε	Δ	α
± 3 -3																	
$\pm 6/\sqrt{2}$ $-6/\sqrt{2}$		-3 ∓ 3	∓ 3 -3	-6 ± 6	± 6 -6	-6 ± 6	± 6 -6										
$\pm 6/\sqrt{2}$ $-6/\sqrt{2}$		-3 ∓ 3	∓ 3 -3	-6 ± 6	± 6 -6	-6 ± 6	± 6 -6			-3 ∓ 3	∓ 3 -3	-6 ± 6	± 6 -6	-6 ± 6	± 6 -6		

E_{2g}	E_{1u}
$_s$ β γ δ ε Δ α	Δ_a Δ_s β γ δ ε Δ α
matrice est symétrique. , de double signe, le signe supérieur correspond à π, le signe inférieur à D en p.	

L'élément général de γ^d, évalué à l'aide de la formule (6), est :

$$\gamma^d_{tt'} = 3 m_c \left(\frac{1}{m_D} - \frac{1}{m_H}\right) B_{td} B_{t'd} \tag{58}$$

d étant l'indice de l'atome de deutérium, et la matrice γ^d ainsi calculée est reproduite sur le tableau 19. Le champ de force moléculaire reste celui du cyclohexane, et conserve la symétrie D_{3d}. Pour rendre les calculs possibles, nous avons admis le champ simplifié obtenu en étendant à tous les modes les constantes de force du mode A_{1g} (en y ajoutant toutefois $\mathcal{F}_{\delta\delta}(E_g)$ et $\mathcal{F}_{\varepsilon\varepsilon}(E_g)$. On sait que cela revient à négliger les interactions λ, μ, ν, η, τ, f_1, f_2, φ, f_c, f'_c, φ_α, φ'. Seules les 4 dernières ont une certaine importance, mais elles n'interviendraient pas pour les oscillations que nous étudierons.

Dans ces conditions, nous allons voir que l'équation séculaire

$$\left| \mathcal{F}\Gamma + \mathcal{F}\gamma^d - \lambda E \right| = 0$$

peut être résolue. $\mathcal{F}\gamma^d$ est reproduite sur le tableau 20. Quant à $\mathcal{F}\Gamma$, elle se subdivise en sous-matrices correspondant aux modes de symétrie de C_6H_{12}. Pour A_{1g} par exemple,

$$\mathcal{F}\Gamma(A_{1g}) = \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} \Delta_a & \Delta_s & \beta & \gamma & \Delta & \alpha \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccccc} 182{,}15 & 0 & 0 & 15{,}20 & 0 & 26{,}38 \\ 0 & 171{,}81 & -13{,}45 & 0 & -11{,}56 & 8{,}17 \\ & & 43{,}95 & 0 & 2{,}04 & -1{,}45 \\ & & & 28{,}25 & 0 & 1{,}80 \\ & & & & 13{,}57 & 7{,}40 \\ 0 & & & & 0 & 3{,}11 \end{array}\right] \end{array} \begin{array}{c} \\ \Delta_a \\ \Delta_s \\ \beta \\ \gamma \\ \Delta \\ \alpha \end{array}$$

Remarquons que les termes non diagonaux $(\mathcal{F}\Gamma)_{\Delta_a\Delta_s}$ et $(\mathcal{F}\Gamma)_{\beta\gamma}$ qui subissent un accroissement $(\mathcal{F}\gamma^d)_{\Delta_a\Delta_s}$ et $(\mathcal{F}\gamma^d)_{\beta\gamma}$, sont tous nuls, et les termes diagonaux ont les valeurs Λ_n correspondant aux fréquences considérées. Il en est de même, très sensiblement, pour les autres modes.

Nous n'écrirons pas l'équation séculaire complète de $C_6H_{11}D$, mais on voit facilement qu'un grand nombre de ses racines restent identiques à celles de C_6H_{12}. Ce sont :

1° - Toutes les fréquences des types α et Δ.

2° - Toutes les dégénérées, qui se dédoublent, et dont une fréquence sur deux reste fixe - celle qui correspond à l'oscillation symétrique par rapport au miroir de la molécule, c'est-à-dire à l'un des modes E^a_u ou E^b_g.

L'équation restante peut être mise, par reclassement des lignes et des colonnes, sous la forme d'un produit de trois équations en λ du type suivant :

...

$$(59)\quad \begin{vmatrix} \alpha+\Lambda_1-\lambda & \alpha & \alpha & \alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha \\ \beta & \beta+\Lambda_2-\lambda & \beta & \beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta \\ \alpha & \alpha & \alpha+\Lambda_1-\lambda & \alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha \\ \beta & \beta & \beta & \beta+\Lambda_2-\lambda & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & 2\alpha+\Lambda_1-\lambda & 2\alpha & 2\alpha & 2\alpha \\ \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & 2\beta & 2\beta+\Lambda_2-\lambda & 2\beta & 2\beta \\ \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & \sqrt{2}\alpha & 2\alpha & 2\alpha & 2\alpha+\Lambda_1-\lambda & 2\alpha \\ \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta & 2\beta & 2\beta & 2\beta & 2\beta+\Lambda_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

α et β sont les éléments matriciels de $(\mathfrak{F}\Gamma)$ relatifs aux types d'oscillations Δ_a et Δ_s pour la première équation, β et γ pour la deuxième, δ et ε pour la troisième. En d'autres termes, nous avons ainsi séparé les calculs de déplacement de fréquence en trois groupes se rapportant respectivement aux vibrations CH, aux déformations planes CH_2, et aux déformations gauches CH_2.

Chacune de ces équations du 8e degré en λ possède une racine triple $\lambda=\Lambda_1$, et une autre racine triple $\lambda=\Lambda_2$. Les deux racines restantes sont solutions de

$$(60)\qquad \lambda^2 - (\Lambda_1+\Lambda_2+6\alpha+6\beta)\lambda + 6\alpha\Lambda_2 + 6\beta\Lambda_1 + \Lambda_1\Lambda_2 = 0$$

Interprétation des spectres -

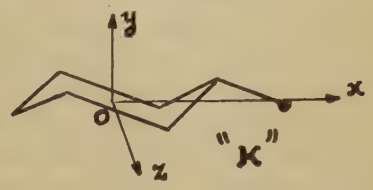
Cette étude confirme nos suppositions précédentes en prouvant, aux approximations du calcul près, que, sur 12 fréquences de vibration CH^2 distinctes ou confondues, 2 seulement sont déplacées. Les nouvelles fréquences sont calculées égales à 2890 et à 2113 cm^{-1} et caractérisent bien les deux vibrations du groupement CHD (*). La première n'a pu être observée, les spectres infrarouges de C_6H_{12} et de $C_6H_{11}D$ étant parfaitement semblables vers 3000 cm^{-1}. Elle est probablement masquée par les autres vibrations CH. En revanche, la bande CD est très nettement dédoublée à 2139 et 2170 cm^{-1} sur le spectre obtenu avec un prisme de fluorine (fig.6). Puisque nous avons prouvé qu'il ne peut en exister qu'une, nous ne voyons d'autre explication que d'admettre l'existence d'un mélange en quantités comparables des deux isomères ε et κ prévus, comme on pouvait s'y attendre du point de vue de la stéréochimie. Nous rapportons également (fig.8) un autre spectre mieux résolu fait avec un prisme de fluorure de lithium, et montrant les enveloppes des bandes de vapeur. On reconnaît à 2146 cm^{-1}, la branche Q d'une bande // correspondant à 2140 pour le liquide. L'autre bande est double (2160 et 2168 pour le liquide; 2166 et 2174 pour la vapeur).

...

(*) Les valeurs obtenues sont les mêmes, que le deutérium soit situé en ε ou en κ.

Le deutérocyclohexane constitue presque un rotateur symétrique. En effet, les moments d'inertie sont en $g.Å^2$ par molécule-gramme, pour la forme κ :

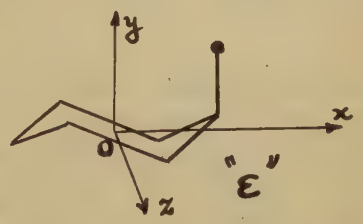
$I_x = 116,3 \quad I_z = 122,4 \quad I_y = 207,3$



et pour la forme ε :

$I_x = 117,7 \quad I_z = 120,2 \quad I_y = 203,7$

La branche P de la bande // se distinguant à 2135 cm^{-1}, l'intervalle **PQ** est bien celui attendu pour une // : environ 11 cm^{-1}, et nous sommes en présence des vibrations C-D des molécules du type ε .



Quant aux autres bandes, qui présentent davantage l'aspect de $\perp$, elles ne peuvent qu'être dues aux molécules κ, pour lesquelles une vibration CD pure comporte 1/9 d'énergie oscillant suivant Oy, et 8/9 suivant Ox. Nous pensons qu'il y a résonance entre la vibration CD_κ et l'une des nombreuses combinaisons possibles, les modes étant "approximatifs" seulement :

1035 (E_u) + 1134 (E_g) = 2169 (A_{2u} et E_u)
1012 (E_u) + ~ 1160 (A_{1g}) = ~ 2172 (E_u)
895 (A_{2u}) + 1263 (E_g) = 2158 (E_u)
853 ou 862 (E_u dédoublée) + 1305 ($\beta(CH_\varepsilon)//Ox$) = 2158 ou 2167 ($//Ox$)
816 ($\gamma CD_\varepsilon//Ox$) + 1348 ou 1354 ($E_g$ ou E_u) = 2164 ou 2170 ($//Ox$)

De même que pour les vibrations CH, deux des fréquences de déformation gauches δ et ε sur les 12 sont déplacées. Le calcul les prévoit à 1306 et 954. Nous les situons à 1305 (**Raman** 1301) et 917. Il est d'ailleurs probable que l'on peut attribuer deux bandes aux environs de 900 cm^{-1}, l'une à $e(CD_\kappa)$, l'autre à $e(CD_\varepsilon)$. Ce seront par exemple 904 et 917 cm^{-1}. Nous préciserons d'ailleurs ces points de vue dans une étude d'ensemble des dérivés monosubstitués. Mais remarquons dès maintenant que, dans l'énergie totale de chacune de ces oscillations, la part due au mouvement des seuls vibrateurs $e(CH)$ ou $e(CD)$ est sans doute assez faible, et la proportion de δ et $\varepsilon(CH_2)$ bien supérieure, ce qui explique l'intensité relative des bandes.

Parmi les 12 déformations planes β et γ , deux également sont déplacées. Mais pour le cyclohexane, les fréquences γ des 4 modes de vibration ne coïncident pas, contrairement aux oscillations considérées jusqu'à présent. Comme nos calculs n'étaient possibles qu'en les considérant superposées, nous avons adopté pour ces 4 fréquences, la **valeur** de $\gamma(E_u)$, qui en est la moyenne approximative. Dans ces conditions, les deux positions déplacées s'évaluent à 1329 et 749 cm^{-1}. Nous discuterons ces valeurs avec l'ensemble des dérivés monosubstitués. Mais on peut situer tout de suite la première vers 1350, avec les déformations $\delta(CH_2)$. Quant à la seconde, elle explique certainement la bande 720 cm^{-1} (en **Raman** 725,8), pour laquelle il est impossible de trouver d'autre justification, soit comme fondamentale, soit comme harmonique ou combinaison. Dans le spectre de vapeur, cette bande est très nettement une // , confirmant l'interprétation $m(CD_\kappa)$. Pour les molécules du type ε, l'oscillation $m(CD_\varepsilon)$ se situe sans doute à 819, bande non encore interprétée, et qui a bien l'aspect d'une $\perp$ avec la vapeur. La remarque que nous avons faite à propos

...

des e(CH et CD), quant à la répartition énergétique dans les coordonnées normales, s'applique également pour les m(CH et CD).

La bande 966, inexistante dans le cyclohexane, a été attribuée à la vibration $\Delta(A_{1u})$; elle a en effet l'aspect d'une $\perp$, et paraît une bonne position pour une pure vibration C-C; de plus, nous avons vu qu'elle est compatible avec les spectres et les constantes de force de C_6H_{12}. On peut objecter que cette bande est d'intensité moyenne, alors qu'on la prévoit faible. Mais il en est de même de la plupart des bandes de $C_6H_{11}D$ que ne présentait pas C_6H_{12} (bandes 720, 819, 1241, 1305 ...).

Le domaine le plus obscur est celui de 850 - 920 cm^{-1}, pour lequel le spectre de la vapeur n'apporte guère d'éclaircissement, les 6 bandes que présente le liquide se recouvrant alors partiellement et donnant au spectre un aspect très complexe. Le cyclohexane possédait 2 bandes seulement : $\Delta(E_u)$ et $\gamma(A_{2u})$. Ici, la première est probablement dédoublée (853 et 862 cm^{-1} pour le liquide), l'une des composantes présentant, comme il se doit, une branche Q de bande // avec la vapeur. Les 4 autres bandes peuvent être attribuées, a) à $\gamma(A_{2u})$, comme pour C_6H_{12}, b) à $e(CD_\varepsilon)$ et $e(CD_\varepsilon)$, comme nous l'avons déjà vu, c) à la combinaison 516 ($\sim A_{2u}$) + 376 ($\sim A_{1g}$) = 892 ($\sim A_{2u}$) entrant probablement en résonance avec $\gamma(A_{2u})$ et créant la bande 878.

Enfin la bande située à 516 cm^{-1} est l'analogue de $\alpha(A_{2u})$ du cyclohexane à 527.

Il en est de même de la bande 641 cm^{-1} (l'équivalente de 667 pour C_6H_{12}) qui est la combinaison : $\sim$220 (α E_u) + 423 ($\sim E_g$) = 643 ($\sim A_{2u}$) et dont l'enveloppe a bien l'aspect d'une parallèle.

Les spectres de diffusion s'interprètent aisément par analogie avec l'absorption, ainsi qu'en comparant aux résultats du cyclohexane. Notons les dédoublements des bandes $\alpha(A_{1g})$ à 370,7 et 375,9 ; $\alpha(E_g)$ à 423,2 et 427,4; $\Delta(E_g)$ à 1027,1 et 1034,1. Le premier ne peut qu'être dû à la présence des deux isomères ε et $\varkappa$; le troisième, par contre, doit provenir de l'activité en Raman de $\gamma(E_u)$ à 1035. Seul, le domaine des déformations $\gamma(CH_2)$, de 1050 à 1200 cm^{-1} est difficile à éclaircir, et il est impossible de situer avec certitude les oscillations dérivées de $\gamma(A_{1g})$ et de $\gamma(E_g)$.

Nous résumons sur le tableau 18, l'interprétation que nous venons d'établir. Si elle n'est pas absolument rigoureuse, ce qu'on ne peut espérer avec un nombre de bandes et de raies aussi considérable, du moins les explique-t-elle à peu près toutes d'une manière satisfaisante. Enfin nous avons rencontré le premier cas d'isomérie ε, $\varkappa$, les deux formes constituant un mélange en quantités équivalentes. Nous retrouverons ce phénomène dans la suite.

...

CHAPITRE V

CYCLOHEXANES MONOSUBSTITUÉS

L'interprétation des spectres du deutérocyclohexane ayant été possible, il était logique d'étudier d'autres dérivés monosubstitués, notamment pour vérifier leur structure en chaise, déjà admise par certains auteurs comme HASSEL [41] , et surtout pour discriminer entre les deux formes ε et κ possibles. Nous avons donc entrepris d'examiner la série suivante :

$C_6H_{11}CH_3$, $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{11}F$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, $C_6H_{11}I$.

Préparation et purification des substances -

Le cyclohexanol et le bromocyclohexane nous ont servi d'intermédiaires dans la préparation du deutérocyclohexane.

Le méthylcyclohexane est un produit commercial que nous avons redistillé. (E = 101° n_D^{20} = 1,4238).

Le chlorocyclohexane a été obtenu d'une manière analogue au bromocyclohexane par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le cyclohexanol à température ordinaire. Ses caractéristiques sont : E_{40} = 55° n_D^{20} = 1,4617.

L'iodocyclohexane a été préparé en versant goutte à goutte une solution d'acide iodhydrique concentré sur du cyclohexanol, à température ordinaire et en agitant fortement. Le produit obtenu, de couleur sombre, contenait de l'iode que l'on a éliminé par traitement au thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration. Nous avons ensuite décanté, lavé à l'eau, puis au bicarbonate de sodium jusqu'à réaction neutre. Le soufre colloïdal provenant du thiosulfate de sodium a été enlevé par action du noir animal et filtration sur verre fritté. Enfin, deux distillations successives sous vide ont donné un produit légèrement rose, de caractéristiques : E_{20} = 80° E_{12} = 70° n_D^{25} = 1,5442.

Le fluorocyclohexane a été obtenu par addition d'acide fluorhydrique en excès au cyclohexène [37] , lui-même préparé par déshydratation du cyclohexanol par l'acide sulfurique concentré[80] . L'acide fluorhydrique provenait de la décomposition par la chaleur du fluorure acide de potassium HF. KF. Afin de l'obtenir liquide, nous avons dû le refroidir énergiquement d'abord par de l'eau, puis par un mélange d'acétone et de glace carbonique. Le cyclohexane était également refroidi, et le rendement s'améliorait lorsque la température de la réaction diminuait. A -40° , nous avons constaté un taux de transformation du cyclohexène de 85 %. L'appareillage était entièrement en cuivre. Le produit de la réaction a été lavé, neutralisé au bicarbonate de sodium, séché et distillé sous vide. Les constantes physiques sont : E_{65} = 35° E_{100} = 45° . n_D^{24} = 1,4129.

...

Spectres -

Les spectres d'absorption ont été pris à l'état liquide, ainsi qu'en solution de concentration variable dans le sulfure de carbone. A l'exception du cyclohexanol et de l'iodocyclohexane, qui possèdent des tensions de vapeur trop faibles à température ordinaire, ils ont également été enregistrés à l'état de vapeurs. Nous les reproduisons sur les figures 16, 17, 18 et 19 et les tableaux 22, 23 et 24. A notre connaissance, ils sont inédits, sauf celui du méthylcyclohexane(*) et la région de 600 à 800 cm^{-1} du chloro- et du bromocyclohexane, dont l'interprétation par MORTIMER, BLODGETT et DANIELS [74] semble d'ailleurs erronée.

Nous joignons à l'Infrarouge les spectres Raman, obtenus par KOHLRAUSCH, REITZ et STOCKMAIR [51] ; seul manque celui du fluorocyclohexane. Ces spectres ne sont pas accompagnés de la polarisation des raies, et aucune explication n'a été tentée. CANALS et coll. [11] ont aussi étudié la diffusion de $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, avec indication de polarisations, mais également sans essai d'interprétation générale.

Les prévisions qualitatives faites précédemment pour $C_6H_{11}D$, restent valables quant au comportement général des vibrations. Les différents effets prévus et constatés pour cette substance doivent être ici d'autant plus importants que la masse du substituant augmente, ou que la liaison C-X présente un caractère plus polaire. Mais nous n'avons maintenant, pour le champ de forces comme pour la molécule, qu'un plan de symétrie, celui qui contient l'atome substitué et l'axe de l'hexagone. Si les types de vibration et de déformation angulaire des liaisons restent valables, on ne peut les coupler qu'en symétriques et antisymétriques par rapport à ce plan, ce qui est insuffisant pour les dénombrer, et exclut toute possibilité de calcul de leurs positions. Par contre, si l'on part des oscillations connues du cyclohexane, en remplaçant un hydrogène par un atome de masse croissante, il est possible avec un peu d'intuition, de se représenter approximativement les mouvements atomiques, comme nous l'avons fait pour $C_6H_{11}D$. Nous les reproduisons dans le cas d'un substituant lourd, Br par exemple, sur la figure 20, qui appelle quelques explications. Ses différents schémas ne prétendent nullement à la rigueur, mais sont avant tout destinés à prévoir l'ordre de grandeur des fréquences, et à indiquer la direction de la variation du moment électrique, ce qui nous sera très utile par la suite .

A traduit un moment oscillant dans le plan de symétrie, normalement à l'axe de l'hexagone.

B traduit un moment variant normalement au plan de symétrie.

C traduit un moment variant suivant l'axe de l'hexagone.

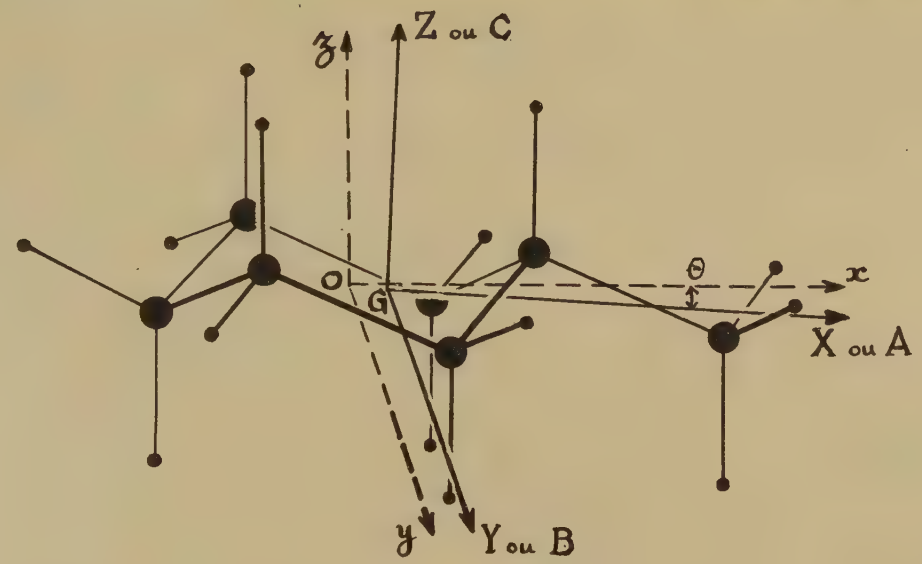
Les mouvements antisymétriques seront de l'espèce B pure. Par contre, les symétriques seront constitués uniquement de A et de C (leur rapport étant quelconque), à l'exclusion de B.

Le poids de l'atome substituant étant de l'ordre de celui des carbones, nous le considérerons comme faisant partie du squelette. Celui-ci aura donc

...

(*) Catalogues de spectres du Nat. Bur. of Standards.

	I_X	I_Y	I_Z	S	ρ	Θ	Intervalle A	Intervalle B	Intervalle C	β	I_X	I_Y	I_Z	S	ρ	Θ	Intervalle A	Intervalle B	Intervalle C	β
C_6H_{12}	116,3	116,3	201,2			0°	22,8 cm^{-1}		18,0	-0,42										
$C_6H_{11}D$	116,3	122,4	207,3			0°30'	22,8		18,0	-0,425	117,7	120,2	203,7			3°55'	22,8		18,0	-0,415
$C_6H_{11}CH_3$	118,7	227,7	311,2	-0,53	1,19	-3°10'	11,6	9,4	8 à 15		143,7	189,9	248,5	-0,16	0,56	23°40'	15,2	PQ: 4,2 OS: 15,2	18,8	
$C_6H_{11}F$	116,6	232,1	317,7	-0,56	1,26	-2°40'	12,0	8 à 9	10 à 18		135,4	189,0	254,8	-0,21	0,65	30°55'	14	5 à 6	16 à 24	
$C_6H_{11}Cl$	116,9	350,6	434,8	-0,82	1,96	-4°25'	~11	?	?	2,3	155,4	263,8	309,6	-0,65	0,85	37°22'	13	3,5 à 5	12 à 20	0,8
$C_6H_{11}Br$	117,1	565,6	640,1	-0,94	3,95	-5°49'	8,0	?	"	4,2	165,6	402,7	438,3	-0,89	1,51	48°4'	11,2	?	"	~1,5



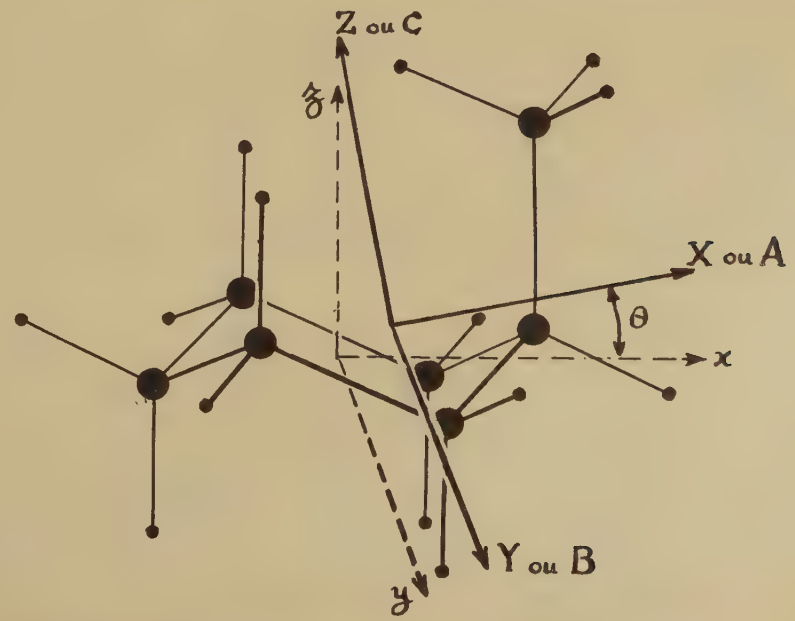


Tableau 21 -

Moments d'inertie, en g.Å² par mol.gr., des dérivés monosubstitués du cyclohexane.
(Oz = axe de l'hexagone - zOx = plan de symétrie - OX, OY, OZ = axes principaux d'inertie -)

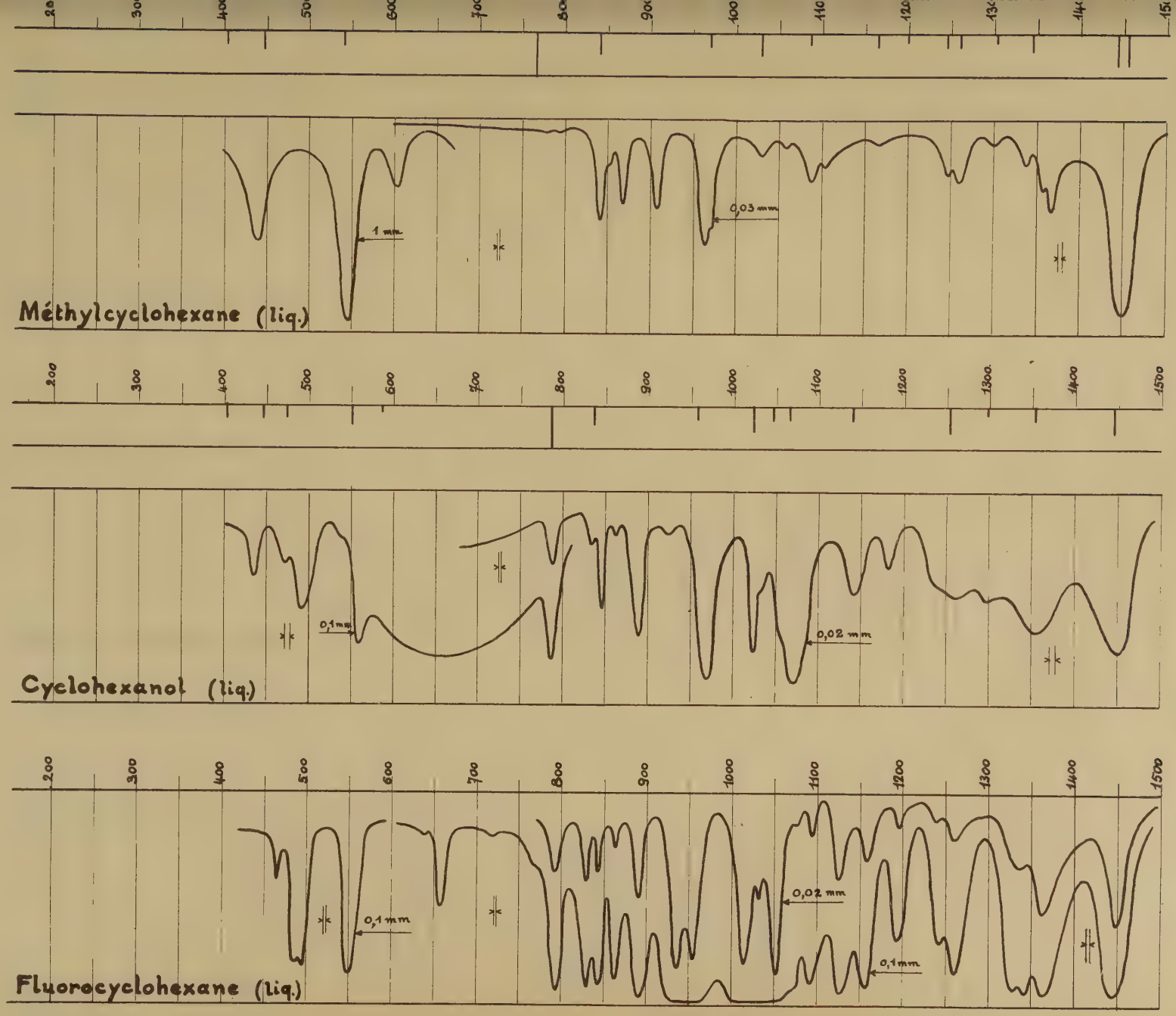

Méthylcyclohexane (liq.)
1 mm
0,03 mm
Cyclohexanol (liq.)
0,1 mm
0,02 mm
Fluorocyclohexane (liq.)
0,1 mm
0,02 mm
0,1 mm
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500

fig. 16 -

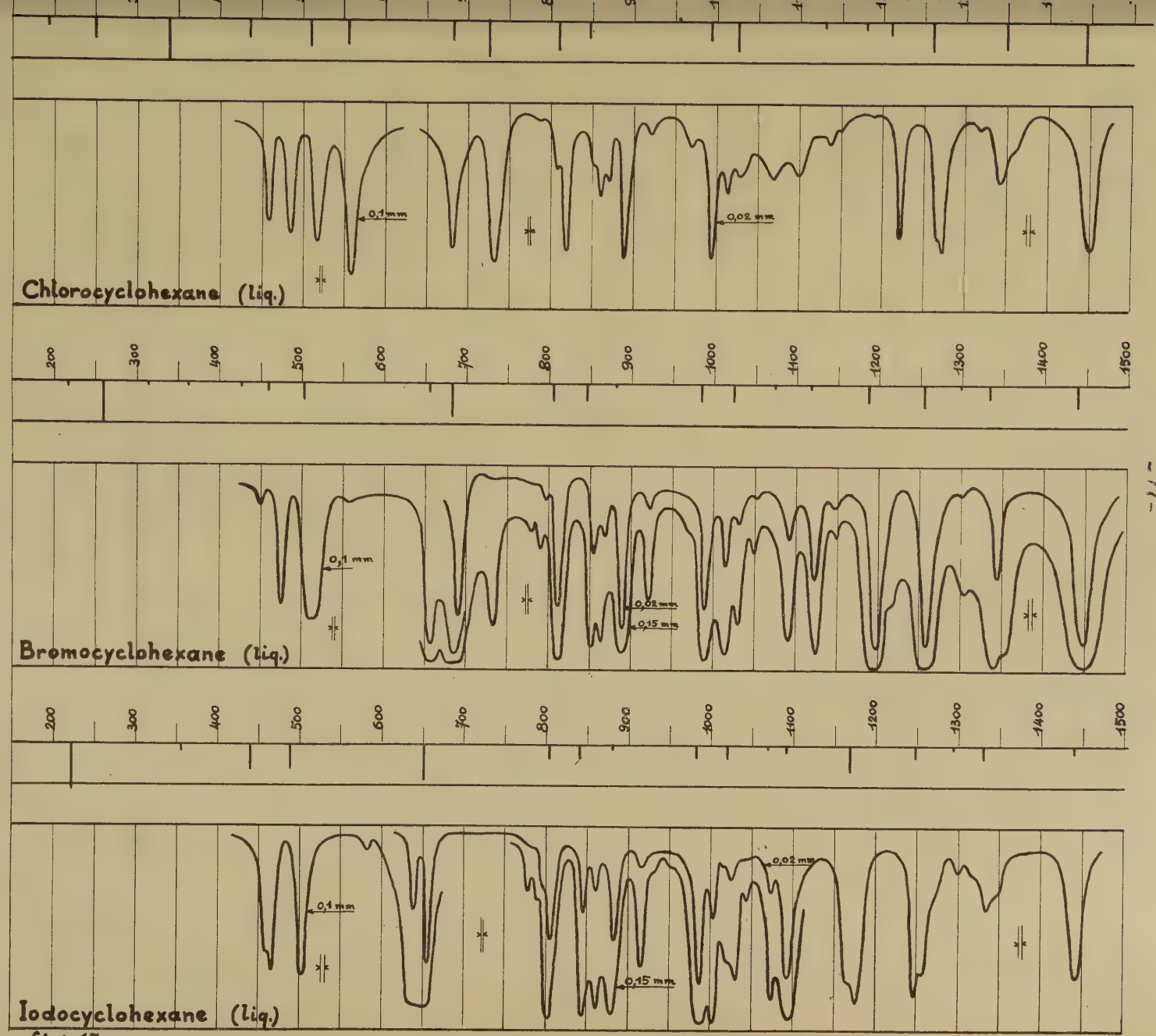

0,1 mm
0,02 mm
Chlorocyclohexane (liq.)
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
0,1 mm
0,02 mm
0,15 mm
Bromocyclohexane (liq.)
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
0,1 mm
0,02 mm
0,15 mm
Iodocyclohexane (liq.)

fig. 17 -

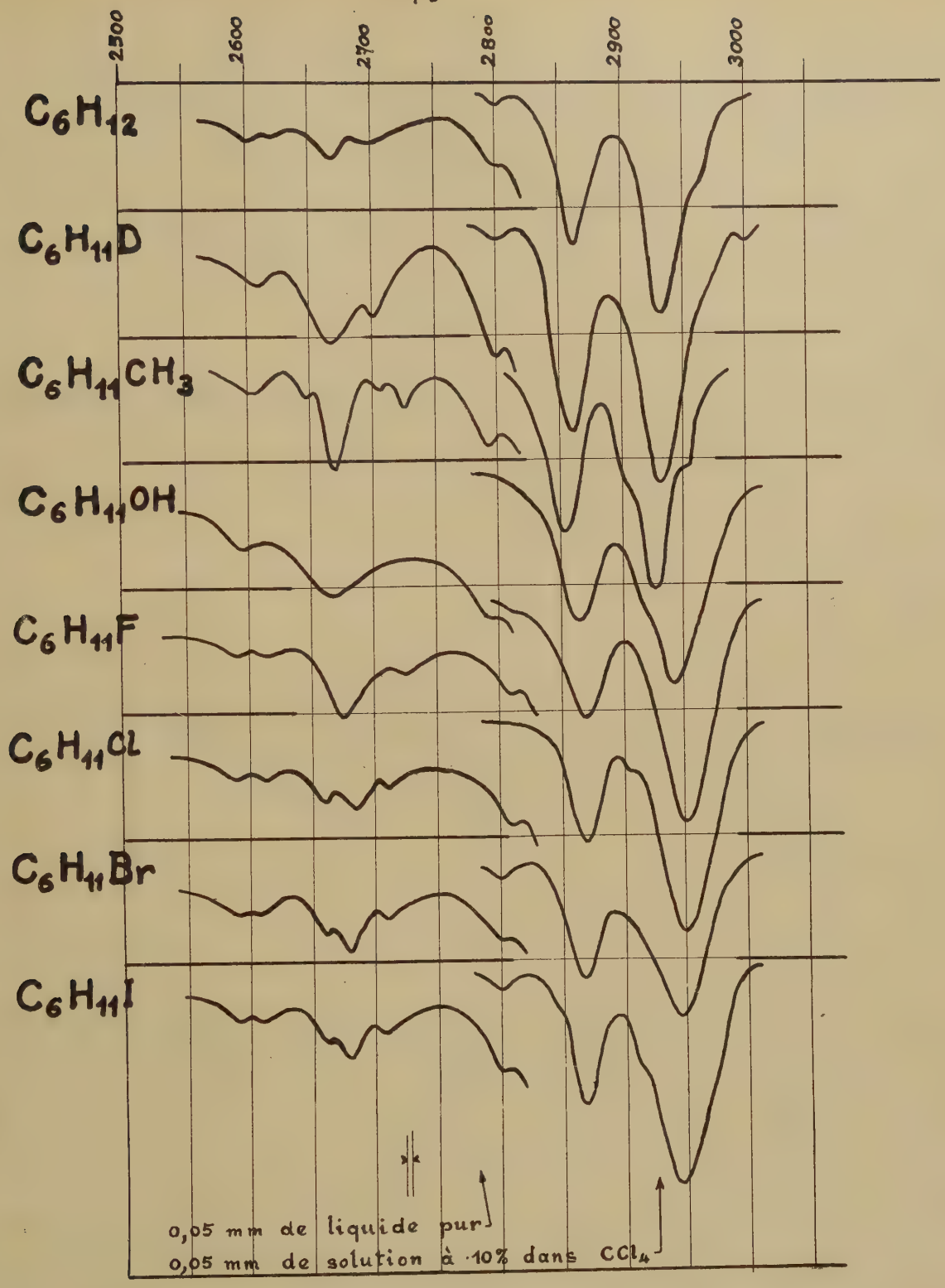

2500
2600
2700
2800
2900
3000
C_6H_{12}
$C_6H_{11}D$
$C_6H_{11}CH_3$
$C_6H_{11}OH$
$C_6H_{11}F$
$C_6H_{11}Cl$
$C_6H_{11}Br$
$C_6H_{11}I$
0,05 mm de liquide pur
0,05 mm de solution à 10% dans CCl_4

fig. 18 –

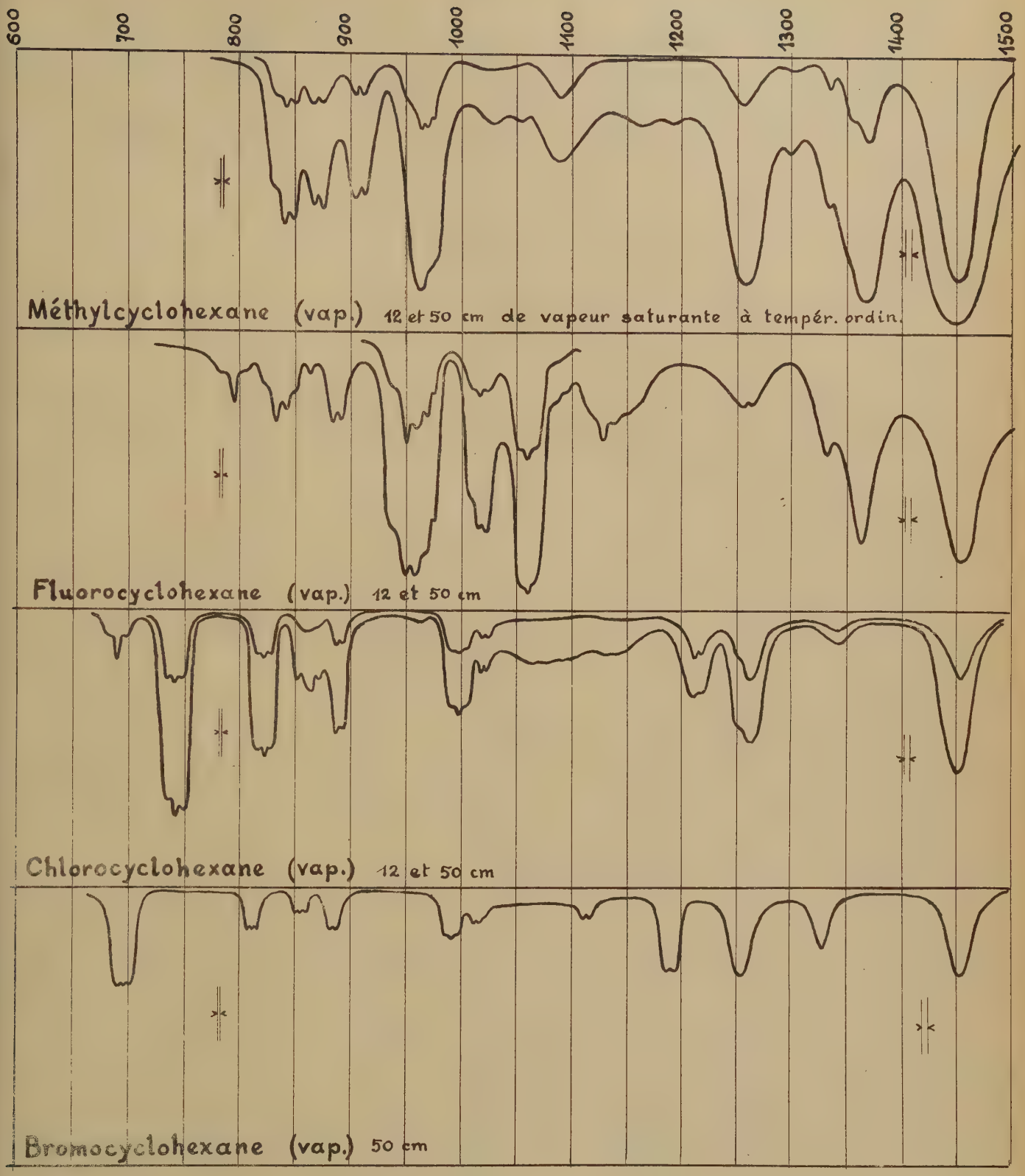

600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Méthylcyclohexane (vap.) 12 et 50 cm de vapeur saturante à tempér. ordin.
Fluorocyclohexane (vap.) 12 et 50 cm
Chlorocyclohexane (vap.) 12 et 50 cm
Bromocyclohexane (vap.) 50 cm

fig. 19 –

Méthylcyclohexane

re Raman ès [52]	Spectre Infrarouge liquide		Spectre Infrarouge vapeur		Interpr.
* (0)					
(3)					
(4)	443	F			
(3)	547	F	.....		part. α_7(cy)
* (0)	606	m	.....		α_2(cy)
(10)	772	tf			α_8 ?
	784	tf			Δ_1(cy)
(4)	843	F	837 P 843 Q 850 R	A_k F	Δ_5(cy)
	872	F	867 P 876 R	B_k F	Δ_6(cy)
	910	F	903 P 912 R	B_k F	Δ_2(cy)
(3)	963 967	TF	953 964 969 975	TF	part. Δ(C-CH_3) et γ_1 γ_5
(5)	1033	m	1030	tf	Δ_3(cy)
* (1)	1060	f	.....		Δ_4(cy)
(2)ℓ.	1093	m	1093	f	part. Δ(C-CH_3) part. γ_2
	1109	m			
(3)	1168	f	1164	tf	γ(CH_2)
(2)	1200	(?)			
(3)	1248	m	1256	m (double)	part. e (CH)
(3)	1263	F			ε (CH_2)
(2)	1305	m	1305	tf	part. m(CH)
(4)	1346	m	1333	f	δ(CH_3)
* (1)	1364	F	1355	f	
	1376	F	1368	m	δ (CH_2)
(7)					
(7)	1458	TF	1456	TF	β(CH_2)
	2571 2615 2647	f			
	2667	m			
	2706 2726 2794	f			
	2854	TF			Δ_s(CH_2)
	2927	TF			Δ_α(CH_2)
ès [6]					

Cyclohexanol

Spectre Raman d'après [52]	Spectre Infrarouge liquide		Spectre Infrarouge solution		Interpr.
402 (2)					
446 (2)	435	m			
473 (2)	471	f			
	490	F			α_2(cy)
552 (3)	558	m			α_8(cy) ?
586 (1)					
	550 à 750	TF			d(OH)
787 (7)	788	m	788	m	Δ_1(cy)
836 (3)	836	f	836	f	Δ_5(cy)
	845	m	845	m	Δ_6(cy)
	862	f			
	889	F	888	F	Δ_2(cy)
	925	f	922	f	
957 (2)	970	TF	961 969	TF	part. γ_1 et part. Δ(C-OH) γ_5
1023 (4)	1025	F	1025	F	
	1032	f			Δ_3(cy)
1047 (2)	1050	ép.			Δ_4(cy)
1066 (2)	1063	TF	1063	TF	part. Δ_7(C-OH) et γ_2
	1077	ép.	1109	ép	
1139 (2)	1143	m	1130	m	γ(CH_2)
	1177	m	1154	m	
1253 (4)	1236 1262	m	1225 1248 1266	F	part. e (CH) ε(CH_2)
1298 (1)	1296	m			part. m(CH)
1353 (2)ℓ.	1357	F			δ (CH_2)
1440 (4)	1448	F			β (CH_2)
	2595	f			
	2670	m			
	2865	TF			Δ_s(CH_2)
	2942	TF			Δ_α(CH_2)
	3320	F			Δ (O-H)
	4017 4095 4215 4295 4393	f			

Tableau 22 -

Fluorocyclohexane

Spectre Infrarouge liquide		Spectre Infrarouge vapeur		Interpr.
466	f			
485	F			
487		.....		α_2(cy) ?
495				
549	F	.....		α_8(cy) ?
639	tf			
659	m			
721	tf			
771	tf			
793	m	785 P, 793 Q, 801 R	C f	Δ_1(cy)
829	m	824 P, 833 Q, 843 R	A+C m	Δ_5(cy)
844	m	850 R	P? B?	Δ_6(cy)
864	f			
891	m	885 P, 893 R	B_x m	Δ_2(cy)
936	TF	942, 952 Q ?	A+C TF	part. Δ(C-F) et part. γ_1
954	TF	960, 968, 975		γ_5
1016	TF	1011 P, 1017 Q, 1023 R	A_x F	Δ_3(cy)
1033	m	.....		Δ_4(cy)
1052	TF	1056 P, 1062 Q, 1068 R	A_x TF	part. Δ(C-F_x) et part. γ_2
1094	m			
1127	m	1118 P, 1129 Q, 1140 R	$(C+A)_\varepsilon$ m	part. Δ(C-F_ε)?
1158	m	1152, 1162 ?	m	$\gamma(CH_2)$
1193	f			
1240	f	.....		part. e(CH)
1259	f	1258 P, 1266 R	B f	$\varepsilon(CH_2)$
1337	m	1332	m	part. m(CH)
1364	F	1365	F	$\delta(CH_2)$
1449	F	1456	TF	$\beta(CH_2)$
2590	f			
2615				
2675	m			
2725	f			
2810				
2860	TF	.....		$\Delta_s(CH_2)$
2946	TF	.....		$\Delta_a(CH_2)$

Chlorocyclohexane

Spectre Raman d'après [52]		Spectre Infrarouge liquide		Spectre Infrarouge vapeur		Interpr.
194	(1)					
251	(3)					
339	(10)	.....		.....		m (C-Cl)
437	(3)	457,5	m			
		485	m			
510	(4)	517	m	.....		α_8 ? α_2(cy)
556	(4)	558	m			
683	(3)	683	F	680 P, 688 Q, 696 R	$(A+C)_\varepsilon$ f	$\Delta_7(C-Cl_\varepsilon)$
726	(7)	734	F	737 P, 742,5 Q, 747 R	A_x TF	$\Delta_7(C-Cl_x)$
		788	tf			
		808	f			
809	(5)	820	F	815 P, 820 Q, 825 R	A_x F	Δ_1(cy)
843	(3)	853	f	.....		comb. 517+339
		859, 870	m	? 852, 862, 869	m	Δ_5(cy)
		889	F	885 P, 890 R	B F	Δ_2(cy)
		921	m			
		970	f			
994	(3)	994	F	990 P, 995 Q, 1001 R	A_x m	Δ_3(cy)
		1015	m	1015 P, 1021 R	B f	Δ_4(cy)
1026	(5)	1029	m	.....		γ_2
		1069	m			$\gamma(CH_2)$
		1101	m			
1131	(½)	1137	f			
		1151	f			
1180	(1)	1190	tf			
1211	(2)	1221	F	1213 P, 1220 R	B m	part. e(CH)
1260	(5)ℓ	1268, 1272	TF	1265	F ℓ	$\varepsilon(CH_2)$
		1319	tf			part. m(CH)
1348	(4)	1341	m	1350	f	$\delta(CH_2)$
		1360	ép			
1443	(7)ℓ	1452	TF	1455	F ℓ	$\beta(CH_2)$
		2590, 2615, 2660, 2685, 2710, 2810	f			
		2869	TF	.....		$\Delta_s(CH_2)$
		2905	f	.....		Δ(CH)
		2949	TF	.....		$\Delta_a(CH_2)$
		4076, 4138, 4217, 4309, 4400	f			

Tableau 23 -

Bromocyclohexane

Spectre Raman d'après [52]		Spectre Infrarouge liquide		Spectre Infrarouge vapeur				Interpr.
217	(1)							
258	(12)	.....		.....				m (C-Br)
314	(½)							
362	(½)							
426	(1)							
458	(2)	450	f	.....				α_8(cy) ?
		475	m					
502	(4)	510	m (double)	.....				α_2(cy)
		558	tf					
655	(2)	658	F	.....				Δ_7(C-Br$_\varepsilon$)
683	(8)	685	TF	691 P 695 Q 699 R	A_K	F		Δ_7(C-Br$_K$)
		778	tf					
		789	f					
		803	ép					
805	(4)	809	F	807 P 810,5 Q 814 R	A_K	m		Δ_1(cy)
		816	ép					
844	(4)	853	m	849 P 854 Q 859 R	A_K	f		Δ_5(cy)
		865	m	.....				comb. {510+362, 658+217}
881	(0)	886	F	882 P 886 R	B	m		Δ_2(cy)
		920	f					
984	(4)	990	TF	985 P 990 Q 994 R	A_K	m		Δ_3(cy)
		1012	m	1011 P 1016 R	B	f		Δ_4(cy)
1023	(4)	1029	f	.....				γ_2
		1050	tf					
1074	(0)	1091	f					
		1122	m	1113 P 1118 R	B	f		γ(CH$_2$)
		1148	f					
1186	(4)	1197	TF	1190 P 1195 R	B	F		part. e(CH)
		1221	f					
1253	(5)	1258	F	1255		F ℓ.		ε(CH$_2$)
1298	(½)	1303	f	.....				part m(CH)
1332	(3)	1342	m	1330		m		δ(CH$_2$)
1438	(5)	1447	TF	1453		F		β(CH$_2$)
		2590 2608 2660 2678 2710 2801	f					
		2868	TF	.....				Δ_s(CH$_2$)
		2945	TF	.....				Δ_a(CH$_2$)

Iodocyclohexane

Spectre Raman d'après [52]		Spectre Infrarouge liquide		Interpr.
221	(12)			m (C-I)
355	(1)			
440	(4)	458	m	
		465	F	α_8(cy) ?
488	(4)	502	F	α_2(cy)
		582	tf	
		638	m	Δ_7(C-I$_\varepsilon$)
651	(6)	654	F	Δ_7(C-I$_K$)
		779,5	f	
		788	f	
803	(2)	806	F	Δ_1(cy)
840	(2)	848	m	Δ_5(cy)
		863	m	comb. {502+355, 654+221}
881	(½)	883	F	Δ_2(cy)
		915	f	
		931	ép.	
		950	ép.	
981	(2)	987	F	Δ_3(cy)
		1004	m	Δ_4(cy)
1019	(2)	1019	f	γ_2
		1026	f	
1069	(½)	1045	tf	
		1073	f	
1091	(1)	1094	F	γ(CH$_2$)
1167	(4)	1166 1174	TF	part. e(CH)
1247	(2)	1248 1255	TF	ε(CH$_2$)
1293	(oo)	1300	tf	part. m(CH)
1330	(2)	1333	m	δ(CH$_2$)
		1348	ép.	
1438	(1)	1443	TF	β(CH$_2$)
		2590 2610 2660 2680 2705 2800 2845	f	
		2867	TF	Δ_s(CH$_2$)
		2913	ép.	Δ(CH)
		2945	TF	Δ_a(CH$_2$)

Tableau 24.

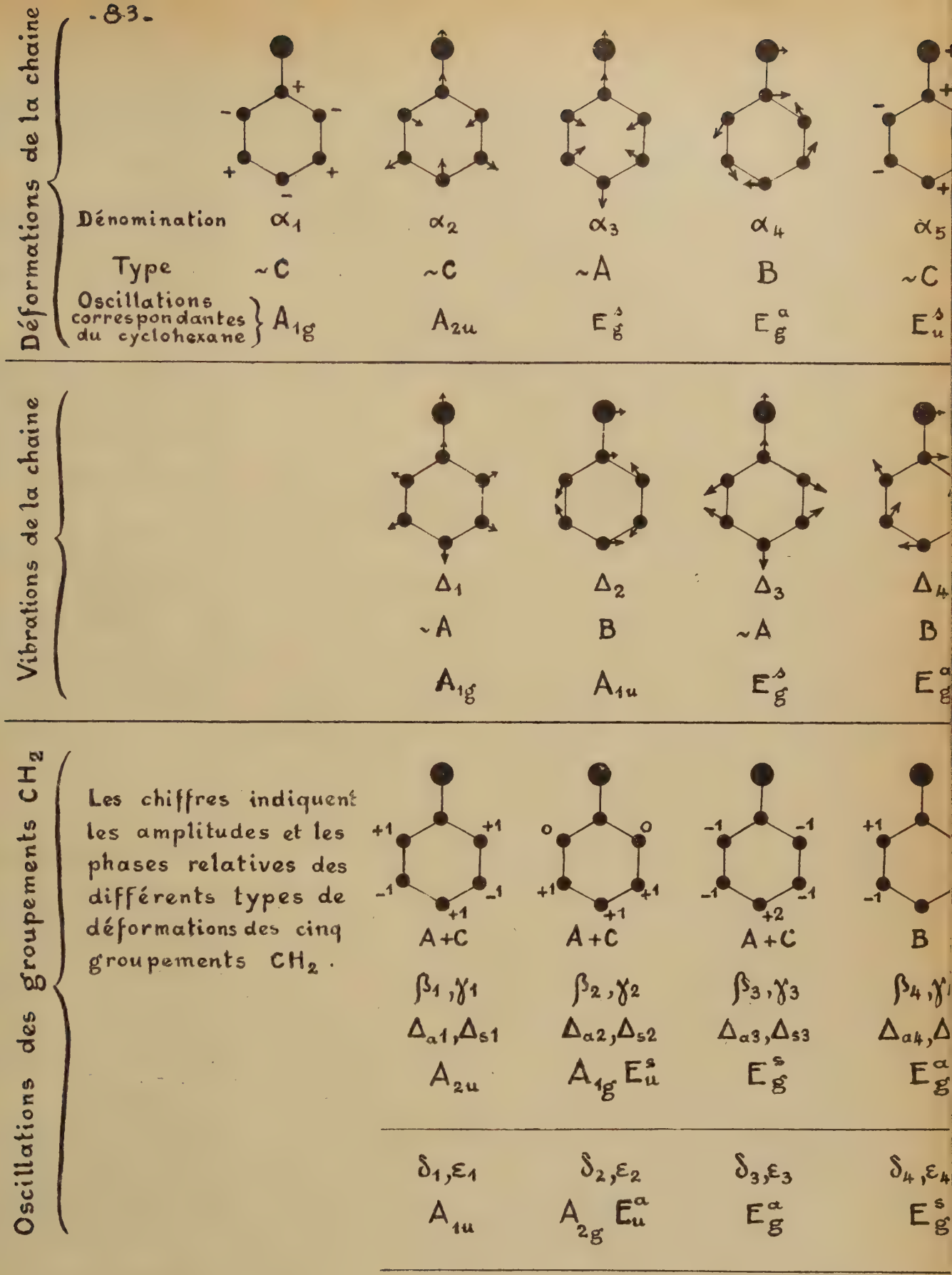
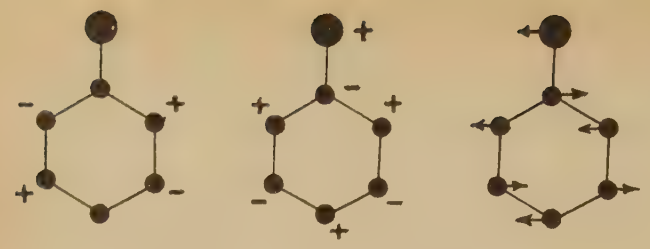
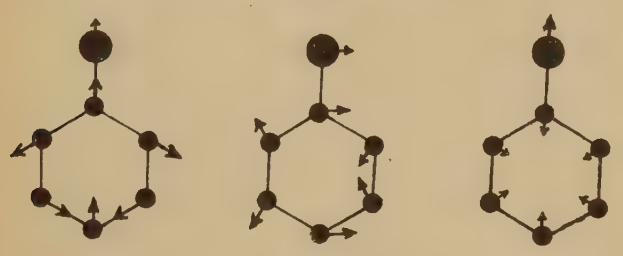


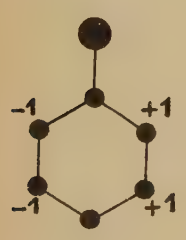
fig.20_ Schémas permettant de se représenter ap
les oscillations des dérivés monosubstitués



α_6 B E_u^a | α_7 ~C | α_8 B



Δ_5 ~A E_u^s | Δ_6 B E_u^a | Δ_7 ~A



B

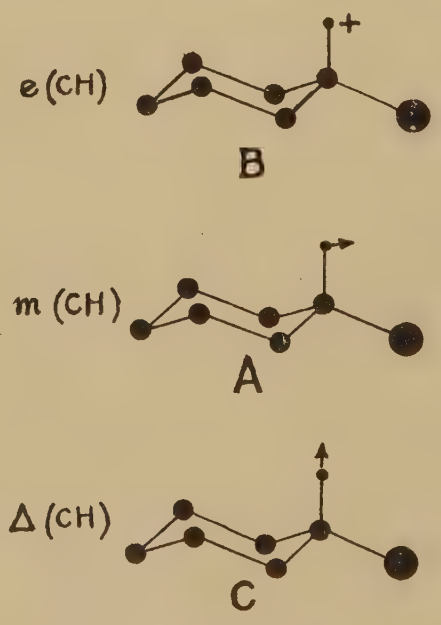
β_5, γ_5

Δ_{a5}, Δ_{s5}

E_u^a

δ_5, ε_5

E_u^s



Oscillations de l'hydrogène tertiaire

oximativement

cyclohexane. (Cas de $C_6H_{11}Br$)

8 déformations dénommées $\alpha_1 \ldots \alpha_8$ et 7 vibrations $\Delta_1 \ldots \Delta_7$. Quant aux oscillations faisant intervenir les atomes d'hydrogène, on peut les décomposer en :

$$5\,\beta(CH_2) + 5\,\gamma(CH_2) + 5\,\delta(CH_2) + 5\,\varepsilon(CH_2) + 1\,m\,(CH) + 1\,e(CH)$$

pour les déformations angulaires (m étant toujours la déformation plane et e la déformation gauche de l'hydrogène tertiaire).

Les vibrations CH se décomposent en :

$$5\,\Delta_s(CH_2) + 5\,\Delta_a(CH_2) + 1\,\Delta(CH)$$

Nous avons indiqué, sur les schémas des oscillations où interviennent les hydrogènes, les amplitudes relatives qui semblent raisonnables pour chaque groupement CH_2. Dans la suite, les exposants s et a désigneront les mouvements symétriques et antisymétriques par rapport au miroir de la molécule.

Enveloppes des bandes d'absorption des vapeurs -

Ces molécules ont trois moments d'inertie inégaux $A < B < C$, que nous avons calculés dans les deux hypothèses de molécules en "chaises", substituées en κ ou en ε (Tableau 21). Nous avons également mentionné les valeurs $S = \frac{2AC-AB-BC}{B(C-A)}$; $\rho = \frac{B}{A} - \frac{B}{C}$ et $\beta = \frac{I_\perp}{I_{//}} - 1$. Les deux premières expressions sont les paramètres utilisés par BADGER et ZUMVALT pour caractériser les rotateurs dissymétriques [3]. La troisième sert à GERHARDT et DENNISON pour les rotateurs symétriques [34]. Grâce aux travaux de ces auteurs, nous pourrons prévoir les proportions relatives des composantes de chaque bande et leur écartement.

Nous allons discuter l'aspect des enveloppes, spectre après spectre, étude en liaison étroite avec l'interprétation qui suivra immédiatement.

Méthylcyclohexane -

La molécule de structure κ est beaucoup plus dissymétrique que celle de structure ε. Avec la première, les bandes antisymétriques B doivent former un doublet PR d'intervalle 9,4 cm^{-1}; dans la deuxième, le doublet PR doit être séparé par 4,2 cm^{-1} et être accompagné d'un doublet OS moins intense, d'intervalle 19 cm^{-1}. Pour toute bande B, la branche Q est inexistante.

Nous observons deux bandes de cette espèce : 867-876 et 903-912, qui appartiennent sans aucun doute aux molécules κ.

Les bandes A de la structure κ ont trois branches PQR d'intensités voisines, Q étant légèrement plus intense; les bandes C doivent avoir une branche Q beaucoup plus forte. En ce qui concerne la structure ε, la différence d'aspect doit être un peu moins accentuée. Il est assez délicat de choisir entre ε et κ, car les intervalles ne sont pas très différents. Pourtant la seule bande bien résolue en 3 composantes 837-843-850 est probablement unebande A de la structure κ.

Les deux bandes très proches du liquide à 963 et 970 donnent naturellement une enveloppe compliquée, qui pourtant ne semble pas non plus comporter de bande attribuable à la structure ε.

...

Fluorocyclohexane -

Ici encore, la molécule κ est plus dissymétrique que la molécule ε, et les bandes B doivent nous permettre de distinguer entre les deux formes. Nous n'observons qu'une bande B bien isolée à 885-893, qui s'accorde très bien avec la structure κ. La bande 785-793-801 paraît une bande C à la limite des deux structures. Les deux maxima du liquide à 829 et 844 donnent 4 branches ici. Celle qui est centrée en 833 semble présenter, par sa branche Q assez importante, un caractère intermédiaire entre A et C.

Les deux fortes bandes du liquide à 936 et 954 donnent 5 branches de 942 à 975. On peut distinguer à 952 le centre d'une bande A + C. La bande 1011-1017-1023 est une bande A bien isolée. L'intervalle PR des deux structures est assez voisin; il semble toutefois que κ soit encore en cause. Les conclusions sont exactement les mêmes pour 1056-1062-1068.

Nous avons une bande C ou C + A en 1118-1129-1140. Mais cette fois, l'intervalle paraît exclure la structure κ et s'accorder avec ε; nous faisons toutefois quelques réserves sur ce résultat, car la bande voisine (1158), bien qu'assez faible, pourrait perturber l'intervalle, mais cela semble peu probable. La bande du liquide à 1158 est compatible avec une B, pour la vapeur, mais ne donne pas une structure nette, et les bandes suivantes pas davantage.

Chloro- et bromocyclohexane -

Les deux spectres ayant de grandes ressemblances, nous les traiterons ensemble. Les structures ε sont très différentes des structures κ, qui se rapprochent maintenant de rotateurs symétriques d'axe Oκ, surtout dans le cas de $C_6H_{11}Br$. Alors qu'on peut prévoir les formes d'enveloppes ε par la théorie de BADGER et ZUMWALT, il vaut mieux, pour les κ, s'adresser de nouveau aux travaux de GERHARD et DENNISON, du moins pour les types A et C

La bande de $C_6H_{11}Cl$ à 680-688-696 ne peut, d'après la figure 21, qu'appartenir à la structure ε, à l'exclusion de κ. Elle se rapproche sensiblement d'une ⊥, comme aspect et comme intervalle. Nous sommes en présence de la vibration $C\text{-}Cl_\varepsilon$, qui, si elle était dirigée suivant l'axe de liaison, comporterait

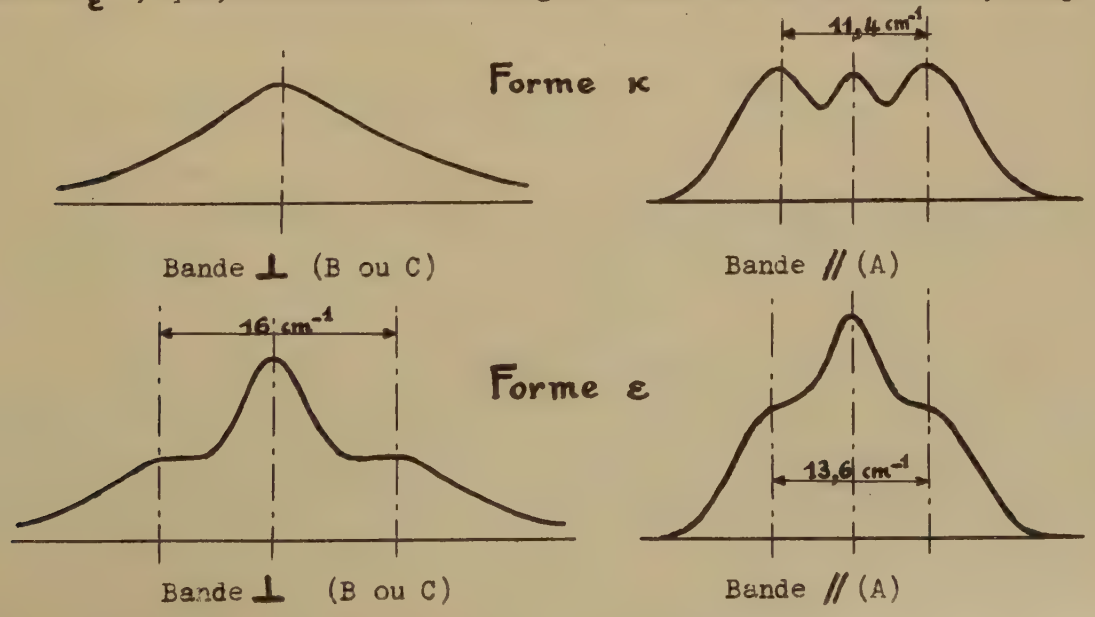


Fig.21 - Enveloppes prévues pour $C_6H_{11}Cl_\kappa$ et $C_6H_{11}Cl_\varepsilon$ assimilés à des rotateurs symétriques d'axes parallèles à A.

37 % d'énergie suivant A et 63 % suivant C, prévision très compatible avec l'observation. Cette bande est d'assez faible intensité, alors qu'elle était forte dans le liquide. La bande correspondante du bromocyclohexane liquide, à 658, disparaît complètement à l'état gazeux, même avec 1 m d'épaisseur de vapeur saturante.

La bande de $C_6H_{11}Cl$ à 737-742,5-747 et celle de $C_6H_{11}Br$ à 691-695-699 correspondent exactement aux prévisions pour une bande A de la molécule κ, à l'exclusion de toute autre (fig. 21 et 22). Ce sont les vibrations $C\text{-}Cl_\kappa$

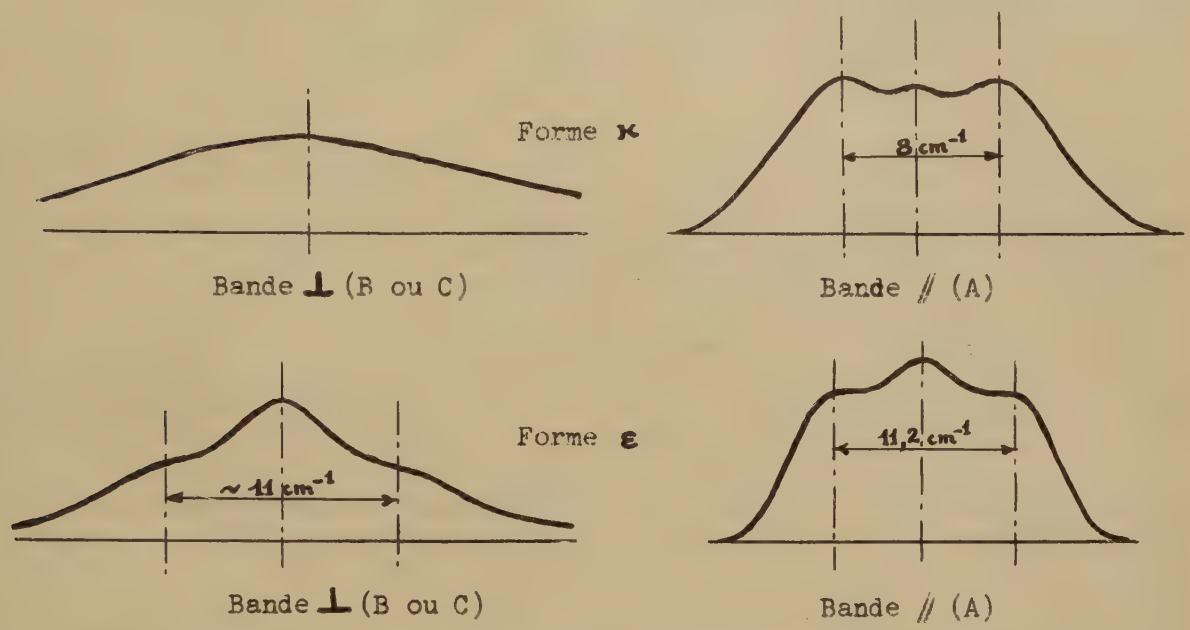


Fig. 22 - Enveloppes prévues pour $C_6H_{11}Br_\kappa$ et $C_6H_{11}Br_\varepsilon$ assimilés à des rotateurs symétriques d'axes parallèles à A.

et $C\text{-}Br_\kappa$ dont 93 % de l'énergie vibre suivant l'axe A. Elles sont les plus intenses des deux spectres et prouvent la prépondérance de la structure κ à l'état vapeur, surtout dans le cas de $C_6H_{11}Br$, pour lequel ε ne semble pas exister.

Les bandes 815-820-825 de $C_6H_{11}Cl$ et 807-810,5-814 de $C_6H_{11}Br$ sont également deux bandes A provenant des formes κ.

Il est difficile de se prononcer pour $C_6H_{11}Cl$ à 852-862-869, le liquide présentant trois bandes dans cette région. Avec $C_6H_{11}Br$, la bande du gaz à 849-854-859 paraît bien isolée et serait une bande A de la structure κ. Mais le liquide présente deux bandes : 853 et 865. Il n'est pas impossible que la seconde soit due aux molécules ε et disparaisse à l'état vapeur.

Les doublets 885-890 de $C_6H_{11}Cl$ et 882-886 de $C_6H_{11}Br$ sont deux bandes B. En effet, pour les bandes de l'espèce B, l'approximation des rotateurs symétriques, qui donnerait un seul maximum, est trop grossière, et l'intervalle du doublet très sensible aux valeurs du paramètre ρ. Ces deux bandes semblent compatibles avec les deux structures, autant qu'on en puisse juger par une interpolation entre les deux études théoriques déjà citées [3,34]

...

Les triplets 990-995-1001 de $C_6H_{11}Cl$ et 985-990-994 de $C_6H_{11}Br$ sont deux bandes A des molécules κ. Quant aux bandes 1015-1021 de $C_6H_{11}Cl$ et 1011-1016 de $C_6H_{11}Br$, assez peu intenses et trop proches des bandes précédentes, elles sont difficiles à caractériser. Elles semblent toutefois être des doublets B.

La bande 1113-1118 de $C_6H_{11}Br$ paraît trop étroite pour appartenir à l'un des types A ou C. Elle est donc probablement du type B. Il en est de même des maxima centrés à 1217 pour $C_6H_{11}Cl$ et 1192 pour $C_6H_{11}Br$, dont les intervalles PR prévus sont à la limite de résolution du spectrographe.

En résumé, les seules vapeurs pour lesquelles nous observions une participation - assez facile du reste - de structure ε, sont, en dehors de $C_6H_{11}D$ déjà étudié, celle de $C_6H_{11}Cl$, et peut-être celle de $C_6H_{11}F$.

Discussion des spectres -

D'une manière générale, dans les spectres de vibration de séries de substances voisines, comme celle que nous étudions ici, on observe des familles de bandes et de raies, dont les fréquences se déplacent régulièrement avec le facteur variable. Quelques chercheurs (BURKARD [8a], WAGNER [104a]), ont comparé, dans des cas simples, ces familles aux résultats de calculs de vibrations. Dans ce but, ils ont étudié la variation des racines de l'équation séculaire avec la masse m_X de certains atomes substituants, et l'ont représentée sous la forme de courbes continues donnant les nombres d'onde en fonction de $\sqrt{\frac{1}{m_X}}$.

Leurs résultats ne sont qu'approximatifs, car ils ont laissé invariables les constantes de force. Mais on peut tirer de ces études des enseignements qualitatifs :

1 - Deux courbes relatives à deux racines du même mode ne se coupent pas. On le voit facilement sur l'équation séculaire du mode considéré $|\mathcal{F}\mathcal{G}-\lambda E| = 0$. Cette équation ne peut admettre de racine double à moins que la matrice $\mathcal{C} = \mathcal{F}\mathcal{G}$ ne se décompose en sous-matrices centrées sur la diagonale principale.

2 - Ces courbes ne sont que dans certains domaines, caractéristiques d'un type de vibration déterminé, et on ne peut qu'avec prudence déduire d'une telle filiation observée sur les spectres, la forme de la coordonnée normale. Par exemple dans le cas des oscillations de CH_2X_2 étudié par WAGNER, la vibration de valence CH totalement symétrique du méthane se déplace quand le poids de X augmente, pour devenir caractéristique de la déformation de valence de l'angle H-C-H (mode A_1). En même temps, l'une des déformations de valence H-C-H du méthane de ce même mode s'abaisse pour devenir caractéristique de la vibration de valence CX.

3 - Corrélativement au phénomène précédent, l'énergie concentrée sur la vibration C-H du méthane passe progressivement sur la déformation CH_2. De même, celle imputable à la déformation CH_2 se transporte sur les vibrateurs C-X.

Un cas analogue est celui des oscillations entièrement symétriques de l'éthylène et de ses dérivés tétradeutérés et tétrachloré, comme l'ont précisé C. MANNEBACK et J. LECOMTE [69a].

Considérons maintenant, de nouveau, les dérivés monosubstitués du cyclohexane. Nous aurons à constater le glissement vers les basses fréquences de 6 oscillations, dont 3 relatives à l'hydrogène tertiaire :

$\Delta(CH)$ $m(CH)$ $e(CH)$

...

et 3 relatives à l'atome substituant :

$\Delta(CX)$ $m(CX)$ $e(CX)$

Les Δ et les m appartiennent au mode symétrique, les e au mode antisymétrique. Comme dans l'exemple de CH_2X_2, ce glissement s'opèrera de proche en proche, sans intersection de 2 courbes d'un même mode. Nous avons tenté, sur la figure 24, de faire correspondre les courbes prévues, aux familles de raies et de bandes expérimentales, du moins au dessus de 600 cm^{-1}. L'échelle $\sqrt{\frac{1}{m_X}}$ des ordonnées n'a pas été strictement observée pour des raisons graphiques. On constate une concordance satisfaisante, en particulier avec les résultats des enveloppes des vapeurs.

Nous allons maintenant étudier chacune de ces familles plus en détail.

Nous n'interpréterons pas avec autant de certitude ces résultats expérimentaux que ceux de C_6H_{12} ou de $C_6H_{11}D$, toutefois il est possible de préciser l'origine d'un bon nombre de bandes.

a - La région des vibrations fondamentales de valence CH (fig.18) présente sensiblement le même aspect dans tous ces composés que dans le cyclohexane et son dérivé monodeutéré. Toutefois, lorsque le poids du substituant augmente, on observe un léger décalage vers les hautes fréquences. Les vibrations symétriques $\Delta_s(CH_2)$ et antisymétriques $\Delta_a(CH_2)$, situées respectivement à 2862 et 2935 dans C_6H_{12}, passent à 2869 et 2949 cm^{-1} dans $C_6H_{11}Cl$. Ce phénomène a déjà été observé par certains auteurs, par exemple FREYMANN pour les harmoniques des dérivés monosubstitués du benzène [28] . Nous devons considérer que chacune des bandes Δ_a et Δ_s est formée de 5 composantes que nous n'avons pu résoudre soit à cause de leur largeur propre, soit à cause de la résolution encore trop faible des spectrographes. Il est possible que parmi ces cinq bandes, les deux qui correspondent aux CH_2 voisins de la liaison polaire C-X, soient légèrement perturbées et entraînent le faible déplacement observé pour le maximum.

Il apparaît un nouveau sommet à 2905 dans $C_6H_{11}Cl$, ainsi qu'une inflexion aux environs de cette position dans $C_6H_{11}CH_3$, $C_6H_{11}OH$ et $C_6H_{11}I$. Peut-être faut-il y voir la vibration $\Delta(CH)$ du groupement CHX, que l'on attend bien entre $\Delta_s(CH_2)$ et $\Delta_a(CH_2)$, comme le prouve le calcul fait pour $C_6H_{11}D$.

La région 2600-2700 comporte des bandes d'une certaine intensité comme pour C_6H_{12}. Ici aussi, elles correspondent à la superposition d'un grand nombre d'harmoniques et de combinaisons. Il en est de même de la région 4000-4500 cm^{-1}.

Enfin $C_6H_{11}OH$ présente évidemment la large bande des groupements OH associés vers 3320.

b - Les déformations planes $\beta(CH_2)$ restent intenses et fixes vers 1450. Les bandes $\delta(CH_2)$ et $\varepsilon(CH_2)$ de déformation gauche des groupements CH_2, situées à 1350 et 1259 dans C_6H_{12}, se retrouvent partout. Pour $C_6H_{11}CH_3$, $\delta(CH_2)$ voisine avec les déformations angulaires du radical CH_3, à 1355 et 1333 dans le liquide, valeurs en accord avec celles habituellement attribuées à ces oscillations.

...

Dans les autres spectres de liquides, $\delta(CH_2)$ et $\varepsilon(CH_2)$ se dédoublent légèrement en général, à l'inverse des gaz, où elles sont le plus souvent simples et élargies.

c - Etudions maintenant les déformations de la liaison CH tertiaire : $m(CH)$ et $e(CH)$ représentées sur la figure 20. La variation de la racine correspondant à $m(CH)$ s'effectue suivant la courbe ω_{32}, qui vient à la rencontre des $\delta(CH_2)$ symétriques. Ne pouvant les croiser, elle emprunte leur parcours, tandis que l'une des fréquences $\delta(CH_2)$ se met à évoluer dans la même direction, suivant ω_{28}. En même temps, comme dans l'exemple de CH_2X_2 cité plus haut, les énergies des vibrateurs $m(CH)$ et $\delta(CH_2)$, qui formaient respectivement une partie des énergies des oscillations ω_{32} et ω_{28} pour m_x faible, s'échangent pour $m_x > 2$, et les coordonnées normales se transforment corrélativement. D'ailleurs, dans l'oscillation normale que nous appelons $m(CH)$, la déformation de la liaison CH tertiaire est loin de constituer le mouvement total, et il doit exister une part, plus ou moins importante suivant m_x, imputable aux mouvements $\beta(CH_2)$ et $\delta(CH_2)$, puis aux mouvements $\delta(CH_2)$ et $\varepsilon(CH_2)$.

La vibration $\Delta(CX)$, évoluant suivant ω_{37}, se transforme en une déformation symétrique $\beta(CH_2)$, repoussant vers les basses fréquences l'oscillation ω_{33}. Celle-ci tend à son tour vers une déformation $\delta(CH_2)$, et oblige l'une de ces dernières, ω_{31}, à glisser légèrement. Les courbes ω_{33} et ω_{31} ont ici l'aspect en hyperbole, caractéristique de l'échange énergétique.

A notre avis, les oscillations où le vibrateur $m(CH)$ prend une certaine part, se situent :

- vers 1350, sur ω_{32}, pour $C_6H_{11}D$, indistinctes des $\delta(CH_2)$. Nous avions obtenu d'après les calculs de vibration la position 1329.
- à 1305 et 1296, sur ω_{28}, respectivement pour $C_6H_{11}CH_3$ et $C_6H_{11}OH$.
- à 1332, 1319, 1303 et 1300, sur ω_{31}, pour $C_6H_{11}F$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$ et $C_6H_{11}I$. Une confirmation nous sera fournie par les hexachlorocyclohexanes, qui ne contiennent que des hydrogènes tertiaires, et qui présentent un fort domaine d'absorption de 1314 à 1340. Dans l'hexabromocyclohexane, on trouve deux bandes à 1326 et 1292 cm^{-1}.

La déformation normale au plan de symétrie $e(CH)$ suit la courbe ω_{27}, et par le même phénomène que précédemment, passe sur la courbe ω_{23}, où son mode antisymétrique se trouve vérifié avec la vapeur. Sur ω_{27}, nous assistons à la transformation d'un mouvement δ en un mouvement ε, tandis qu'un autre ε donne la véritable $e(CH)$. Pour $C_6H_{11}I$, celle-ci est l'une des bandes 1166 ou 1174. Toutefois, pour les dérivés bromé et iodé, l'intensité de $e(CH)$ peut surprendre. Mais on arrive dans le domaine des oscillations $\gamma(CH_2)$ actives en diffusion et pouvant apparaître en absorption; on observe donc sans doute des superpositions et il est probable qu'une autre famille ω_{22} symétrique, de coordonnée normale difficile à préciser, mais évoluant du type $\delta(CH_2)$ ou du type $\gamma(CH_2)$, suit à peu près le même tracé. A titre de comparaison, les $e(CH)$ des hexachlorocyclohexanes se situent de 1181 à 1238, et ceux de l'hexabromocyclohexane vers 1172.

Nous avons déjà remarqué l'indépendance relative des groupements CH_2 et CHX. Ceci explique que l'on n'observe jamais de dédoublement des vibrations de valence $\Delta(CH_2)$, ou des déformations $\beta(CH_2)$, $\delta(CH_2)$, $\varepsilon(CH_2)$, $m(CH)$, $e(CH)$ imputables à l'existence des deux formes ε et κ.

...

d - Le domaine de 1200 à 600 cm^{-1} est beaucoup plus délicat à interpréter, et si la filiation des bandes et des raies s'établit sans trop de difficultés, les hypothèses que nous allons émettre sur la forme des mouvements seront qualitatives et seulement une première approximation de la réalité très complexe.

La continuité des racines exige que les deux plus basses vibrations du cycle (une symétrique et une antisymétrique) glissent fortement vers les basses fréquences pour donner deux déformations supplémentaires du squelette. Ce seront les familles ω_7 et ω_8, issues de $\Delta(A_{1g})$ et $\Delta(E_u^a)$ du cyclohexane. ω_7 donne pour $C_6H_{11}D_x$ une oscillation // dont le schéma est la somme d'une vibration A_{1g} qui est //, et d'une déformation $m(CD)$, également // .

Une autre famille, ω_9, vient tout de suite prendre la place de $\Delta(A_{1g})$. Quant à la bande 819 de $C_6H_{11}D$, qui est $\perp$ et appartient à l'isomère ε, elle pourrait provenir d'un dédoublement de ω_9, et dans ce cas serait un mélange de vibrations $\Delta(E_u^s)$, $m(CD_\varepsilon)$ et $\Delta(A_{1g})$. Mais cette dernière proportion, sans doute importante, contredirait sa faiblesse en diffusion. Nous attribuerons plutôt cette bande à un dédoublement de la famille ω_8, fort plausible et qui confirme très bien l'activité et la structure. Nous sommes donc devant une vibration antisymétrique $\Delta(E_u^a)$ du cycle, comportant également une part de déformation $e\,(CD_\varepsilon)$.

On ne peut séparer l'oscillation dérivée de la pulsation $\Delta(A_{1g})$ du cyclohexane de la vibration de valence CX. Il y a en effet passage de l'une à l'autre sur la courbe ω_9, à mesure que la masse m_x augmente. Pour $C_6H_{11}D$, l'atome de deutérium suit celui de carbone auquel il est lié; leurs mouvements sont en phase, et toute l'énergie de vibration est concentrée dans la pulsation du cycle (schéma Δ_1). Quand m_x croît, l'amplitude de X diminue jusqu'à s'annuler; l'énergie est alors répartie entre la pulsation du cycle et la vibration C-X. Si X augmente encore de poids, il se met à osciller en opposition de phase par rapport au cycle, l'énergie se concentrant sur la vibration de valence C-X (schéma Δ_7), et la fréquence devenant caractéristique de cette liaison. C'est ce que l'on constate pour X = Cl, Br et I sur la figure **24** . En compensation, une autre oscillation tendra à prendre le caractère de la pulsation. Ce sera celle qui dérive de la plus proche oscillation symétrique ω_{10}, c'est-à-dire l'une des composantes de $\Delta(E_u)$ du cyclohexane.

Nous considérerons comme mouvements dont la coordonnée normale se rapproche le plus de la pulsation du cycle, ceux dont les fréquences sont les suivantes :

$C_6H_{11}CH_3$ = 766 $C_6H_{11}OH$ = 787 $C_6H_{11}Cl$ = 809 $C_6H_{11}Br$ = 805 $C_6H_{11}I$ = 803

Ce sont les raies **Raman** les plus intenses avec les substituants légers, elles sont relativement moins fortes avec les plus lourds. Les deux premières appartiennent à la famille ω_9, les trois autres à la famille ω_{10}.
En infrarouge, on n'observe rien pour le dérivé méthylé, mais la bonne concordance des bandes suivantes avec les raies de diffusion déjà nommées, ne peut être fortuite :

$C_6H_{11}OH$: 788 $C_6H_{11}Cl$: 820 (A) $C_6H_{11}Br$: 810,5 (A) $C_6H_{11}I$: 806

Il convient de leur ajouter : $C_6H_{11}F$: 793 (A + C)

...

Les bandes des cyclohexanes chloré, bromé et iodé sont probablement complexes à l'état liquide. Celle de $C_6H_{11}Br$, par exemple, présente deux épaulements à 803 et 816, et celle de $C_6H_{11}Cl$ une satellite à 808. L'explication en est difficile, sinon peut-être par des dédoublements dus aux deux formes ε et κ.

La vibration infrarouge E_u du cyclohexane à 862 cm^{-1}, doit en principe se scinder en une symétrique de type voisin de A et une antisymétrique B (schémas Δ_5 et Δ_6 avec les substituants lourds). C'est effectivement ce que l'on observe pour $C_6H_{11}CH_3$ (Δ_5 = 843, Δ_6 = 872), et très probablement pour le dérivé fluoré (Δ_5 = 829 , Δ_6 = 844), ainsi que le cyclohexanol (Δ_5 = 836, Δ_6 = 845). Mais pour les dérivés chloré, bromé et iodé, l'oscillation symétrique s'abaisse pour prendre la forme Δ_1, et c'est la famille ω_{11}, également symétrique, qui la remplace (859, 853 et 848 en infrarouge, 843, 844 et 840 en Raman, respectivement pour $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, $C_6H_{11}I$). L'oscillation antisymétrique ω_{12} visible seulement en absorption et dont l'intensité baissait déjà pour $C_6H_{11}OH$ et $C_6H_{11}F$, n'est plus décelable.

Nous observons ensuite la famille ω_{13} de bandes B, qui s'abaissent très légèrement et qui s'intensifient lorsque le poids de substituant croît :

$C_6H_{11}CH_3$ = 910	$C_6H_{11}OH$: 889	$C_6H_{11}F$ = 844
$C_6H_{11}Cl$ = 889	$C_6H_{11}Br$ = 886	$C_6H_{11}I$ = 883

Cette vibration est issue de la composante antisymétrique $\Delta(E_g^a)$ du cyclohexane (schéma Δ_4), qui a évolué en Δ_2, plus semblable à $\Delta(A_{1u})$ (vibration interdite du cyclohexane à 960), et qui tendrait même, avec les substituants lourds, vers une $\Delta(E_u^a)$ schématisée en Δ_6; en effet, sa position se rapproche de 900.

Quant à $\Delta(A_{1u})$ du cyclohexane, elle trouve ici une confirmation, car sans la famille qu'elle engendre, on ne pourrait expliquer la forte bande antisymétrique 872 du méthylcyclohexane. Il faut admettre que cette famille ω_{12} se dédouble pour expliquer deux bandes de $C_6H_{11}D$, par exemple 904 et 917, par l'existence des isomères ε et κ. Nous avons ici un second exemple de bande comportant une part de déformation e(CD). Il est donc probable que, pour $C_6H_{11}D_\varepsilon$, le mouvement $e(CD_\varepsilon)$ participe aux coordonnées normales de 819 et de 904, tandis que pour $C_6H_{11}D_\kappa$, le mouvement $e(CD_\kappa)$ participe aux coordonnées normales de 917 et de 966.

En poursuivant vers les grandes fréquences, on remarque la double bande très intense, du méthylcyclohexane liquide, à 963-967, qui se retrouve dans le cyclohexanol, où la bande est simple pour le liquide pur (970), mais nettement dédoublée pour la solution (961-969), comme on le voit sur la figure 23. Elle se trouve à 936-954 pour le fluorocyclohexane liquide, mais baisse en intensité pour les dérivés plus lourds. La famille ω_{15}, que nous supposons antisymétrique, se perd même complètement. Nous sommes en présence de deux séries issues de $\gamma(E_u)$ du cyclohexane, mais déplacées vers les basses fréquences, par conséquent dont la coordonnée normale se rapproche davantage des vibrations du cycle que des déformations du type $\gamma(CH_2)$. De plus, la grande intensité des bandes du méthyl-, du fluorocyclohexane et du cyclohexanol, comparées à celles des autres produits, nous laisse supposer que les vibrations de valence C-X prennent une part importante dans ces oscillations.

...

Nous trouvons ensuite deux familles ω_{16} et ω_{17} très bien marquées, qui, bien qu'issues de $\gamma(E_g)$, occupent approximativement la position de $\Delta(E_g)$ du cyclohexane à 1029. Elles correspondent donc respectivement aux schémas Δ_3 et Δ_4, et sont bien, la première, symétrique et de type A, l'autre antisymétrique. Leurs situations sont les suivantes :

	$C_6H_{11}CH_3$	$C_6H_{11}OH$	$C_6H_{11}F$	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{11}Br$	$C_6H_{11}I$:
Δ_3 =	1033	1025	1016	994	990	987
Δ_4 =	1060	1050	1033	1015	1012	1004

Enfin les 4 familles ω_{18} à ω_{21} représentent les 4 oscillations $\gamma(CH_2)$ non encore étudiées. La mieux marquée, ω_{18}, présente un renversement d'activité (infrarouge pour $C_6H_{11}OH$ et F; Raman pour les 3 autres halogènes), ce qui pourrait signifier qu'ici encore, les vibrations de valence C-OH et C-F prennent part à l'oscillation; cette opinion n'est pas contraire au type A_κ de la bande. Comme cette famille se déplace depuis la position $\gamma(A_{1g})$ jusqu'à $\Delta(E_u^s)$ du cyclohexane, on peut admettre que sa coordonnée normale correspond à la somme de ces deux vibrations, avec augmentation de la proportion de la seconde et diminution de celle de la première en suivant la courbe vers le bas (schéma γ_2).

La bande 1127 du fluorocyclohexane pose un dilemne. En effet, elle semble appartenir par sa structure à l'isomère ε. Pourtant, elle s'intègre parfaitement à la famille ω_{20}, ce qui n'est d'ailleurs pas une preuve contre l'existence d'ε. Une présomption en faveur de cette existence est d'ailleurs fournie par le fait qu'avec le gaz, la bande 1127 diminue d'intensité par rapport aux autres bandes.

e - Nous allons traiter maintenant le cas important de la vibration de chaine supplémentaire $\Delta_7(C-X)$. C'est elle en effet, qui paraît la seule sensible à la différence des structures ε et κ.

Nous avons déjà mentionné la vibration $\Delta_7(C-Cl_\kappa)$ à 742,5 et $\Delta_7(C-Cl_\varepsilon)$ à 688. L'intensité relative des deux bandes varie, ici aussi, du liquide au gaz. Cet effet, plus important que dans le cas du fluorocyclohexane, a été également constaté sur les spectres des solutions de concentration variable dans le sulfure de carbone (fig.23). Il en est de même pour $C_6H_{11}Br$ pour lequel $\Delta_7(C-Br_\kappa)$ est à 685 et $\Delta_7(C-Br_\varepsilon)$ est à 658. Cette dernière bande disparaît complètement avec le gaz, et la première passe à 695. La variation du coefficient d'absorption K avec la concentration de la solution est importante.

Enfin les phénomènes se répètent identiques pour l'iodocyclohexane : $\Delta_7(C-I_\kappa)$ est à 654 et $\Delta_7(C-I_\varepsilon)$ à 638. Les spectres de vapeur que nous avons pu prendre de ce dérivé montrent une très faible bande $C-I_\kappa$ à 666, mais aucune bande $C-I_\varepsilon$.

Nous reportons sur le tableau 25 les densités optiques et les coefficients d'absorption des trois plus lourds dérivés halogénés, pour les deux bandes $C-X_\kappa$ et $C-X_\varepsilon$, pour diverses concentrations de leurs solutions dans CS_2. Ces expériences, bien qu'assez peu précises, montrent nettement l'augmentation de la proportion de l'isomère κ à l'isomère ε, avec la dilution.

...

Nous trouvons ensuite deux familles ω_{16} et ω_{17} très bien marquées, qui, bien qu'issues de $\gamma(E_g)$, occupent approximativement la position de $\Delta(E_g)$ du cyclohexane à 1029. Elles correspondent donc respectivement aux schémas Δ_3 et Δ_4, et sont bien, la première, symétrique et de type A, l'autre antisymétrique. Leurs situations sont les suivantes :

	$C_6H_{11}CH_3$	$C_6H_{11}OH$	$C_6H_{11}F$	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{11}Br$	$C_6H_{11}I$:
Δ_3 =	1033	1025	1016	994	990	987
Δ_4 =	1060	1050	1033	1015	1012	1004

Enfin les 4 familles ω_{18} à ω_{21} représentent les 4 oscillations $\gamma(CH_2)$ non encore étudiées. La mieux marquée, ω_{18}, présente un renversement d'activité (infrarouge pour $C_6H_{11}OH$ et F; Raman pour les 3 autres halogènes), ce qui pourrait signifier qu'ici encore, les vibrations de valence C-OH et C-F prennent part à l'oscillation; cette opinion n'est pas contraire au type A_κ de la bande. Comme cette famille se déplace depuis la position $\gamma(A_{1g})$ jusqu'à $\Delta(E_u^s)$ du cyclohexane, on peut admettre que sa coordonnée normale correspond à la somme de ces deux vibrations, avec augmentation de la proportion de la seconde et diminution de celle de la première en suivant la courbe vers le bas (schéma γ_2).

La bande 1127 du fluorocyclohexane pose un dilemne. En effet, elle semble appartenir par sa structure à l'isomère ε. Pourtant, elle s'intègre parfaitement à la famille ω_{20}, ce qui n'est d'ailleurs pas une preuve contre l'existence d'ε. Une présomption en faveur de cette existence est d'ailleurs fournie par le fait qu'avec le gaz, la bande 1127 diminue d'intensité par rapport aux autres bandes.

e - Nous allons traiter maintenant le cas important de la vibration de chaine supplémentaire $\Delta_7(C-X)$. C'est elle en effet, qui paraît la seule sensible à la différence des structures ε et κ.

Nous avons déjà mentionné la vibration $\Delta_7(C-Cl_\kappa)$ à 742,5 et $\Delta_7(C-Cl_\varepsilon)$ à 688. L'intensité relative des deux bandes varie, ici aussi, du liquide au gaz. Cet effet, plus important que dans le cas du fluorocyclohexane, a été également constaté sur les spectres des solutions de concentration variable dans le sulfure de carbone (fig.23). Il en est de même pour $C_6H_{11}Br$ pour lequel $\Delta_7(C-Br_\kappa)$ est à 685 et $\Delta_7(C-Br_\varepsilon)$ est à 658. Cette dernière bande disparaît complètement avec le gaz, et la première passe à 695. La variation du coefficient d'absorption K avec la concentration de la solution est importante.

Enfin les phénomènes se répètent identiques pour l'iodocyclohexane : $\Delta_7(C-I_\kappa)$ est à 654 et $\Delta_7(C-I_\varepsilon)$ à 638. Les spectres de vapeur que nous avons pu prendre de ce dérivé montrent une très faible bande $C-I_\kappa$ à 666, mais aucune bande $C-I_\varepsilon$.

Nous reportons sur le tableau 25 les densités optiques et les coefficients d'absorption des trois plus lourds dérivés halogénés, pour les deux bandes $C-X_\kappa$ et $C-X_\varepsilon$, pour diverses concentrations de leurs solutions dans CS_2. Ces expériences, bien qu'assez peu précises, montrent nettement l'augmentation de la proportion de l'isomère κ à l'isomère ε, avec la dilution.

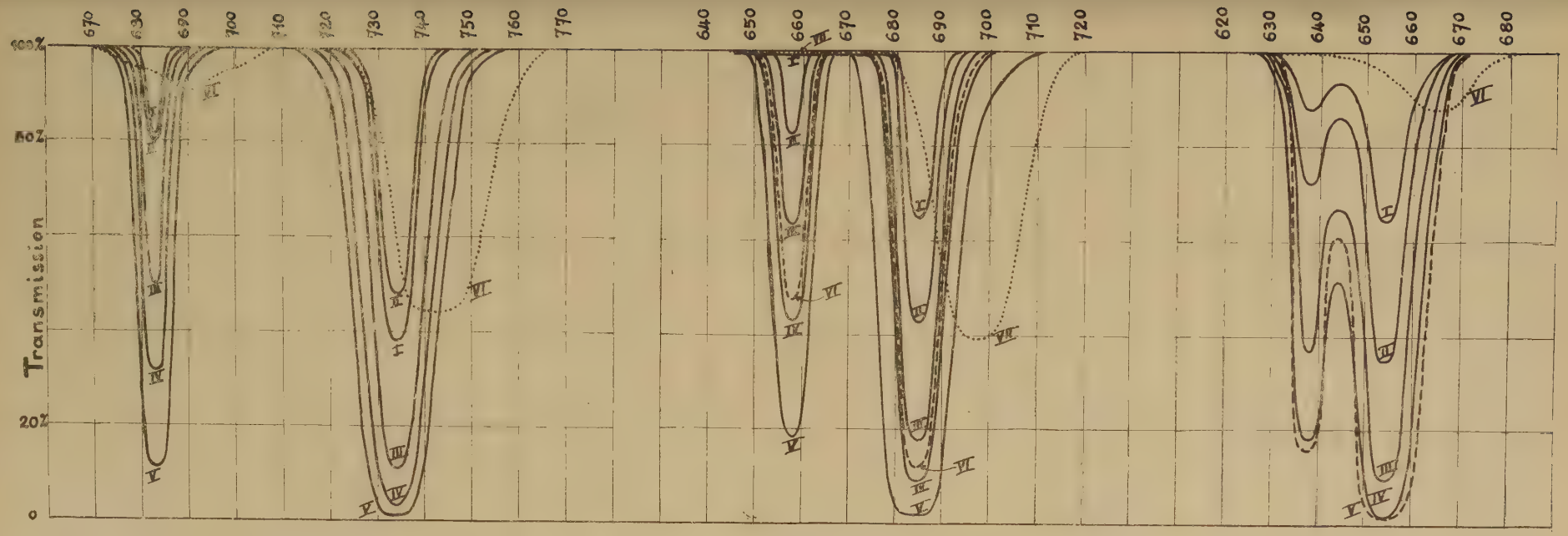
...

En ce qui concerne les vibrations de valence $C-CH_3$, C-OH et C-F, nous n'avons pas trouvé de fréquences spécifiques, mais nous avons montré que ces mouvements participaient à plusieurs oscillations pour chaque substance. En interpolant la partie inférieure de la courbe ω_9 et la partie supérieure de ω_{37}, on obtient un ordre de grandeur de la position de ces oscillations : la région de 900 à 1150 cm^{-1}.

f - Une mention spéciale mérite d'être faite à la bande extrêmement large et intense du cyclohexanol de 550 à 800 cm^{-1} environ. Elle disparaît complètement avec la solution dans le sulfure de carbone (fig. 23a), mais seulement à de très faibles concentrations (inférieures au 1/1000ème). Nous la retrouverons dans les cyclohexanediols. Elle est certainement liée au phénomène d'association moléculaire en milieu condensé. Peut-être sommes-nous en présence de la déformation gauche OH, c'est-à-dire de la rotation restreinte de la liaison OH autour de la liaison CO.

g - Les déformations de la chaîne sont les seules oscillations qui restent à étudier. Elles correspondent au domaine inférieur à 600 cm^{-1}. Les spectres infrarouges ne s'étendent que jusqu'à 400. Les résultats de la diffusion, les seuls dont on dispose, sont insuffisants pour interpréter avec certitude. Pourtant, il semble que l'on puisse déterminer 4 familles. ω_7, dans sa partie médiane, est la déformation m(CX) répondant au schéma α_7. Mais par le phénomène d'échange qui nous est familier, elle se transforme en déformation dérivée de $\alpha(A_{2u})$ du cyclohexane (schéma α_2), tandis que $\alpha(A_{2u})$ elle-même, qui engendre la famille ω_6, est légèrement décalée. Et c'est finalement la composante symétrique de $\alpha(E_g)$ du cyclohexane qui prend la forme de m(CX), et donne une série de très fortes raies Raman, dont la position est sensible au poids du substituant. A titre de comparaison, il existe une raie m(CX) intense à 310 cm^{-1} dans le spectre Raman de l'hexachlorocyclohexane-β, et une raie de même origine vers 340 dans le 2-chloropropane.

...



$C_6H_{11}Cl$

Courbe	Epaisseur	Concentrations	Fentes
I	6 mm	0,001	
II		0,004	
III	1 mm	0,012	250 μ
IV		0,020	
V		0,030	
VI	Vapeur. Bandes non résolues.		900 μ

$C_6H_{11}Br$

Courbe	Epaisseur	Concentrations	Fentes
I	6 mm	0,0008	
II		0,006	
III	1 mm	0,013	850 μ
IV		0,022	
V		0,045	
VI	0,01 mm	1	
VII	Vapeur Bande non résolue		900 μ

$C_6H_{11}I$

Courbe	Epaisseur	Concentrations	Fentes
I		0,004	
II	1 mm	0,010	
III		0,030	700 μ
IV		0,050	
V	0,01 mm	1	400 μ
VI	Vapeur. Bande non résolue.		1,5 mm

fig. 23. Intensité des bandes de vibration CX de solutions dans le sulfure de carbone.

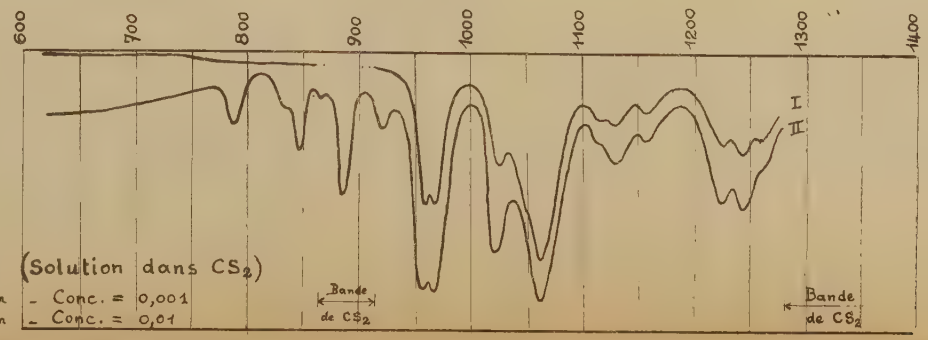


fig. 23a. $C_6H_{11}OH$ (Solution dans CS_2)

I - Ep. = 6 mm - Conc. = 0,001

II - Ep. = 1 mm - Conc. = 0,01

$C_6H_{11}Cl$	Conc. en pds.	Bande 734 cm^{-1} (κ) $\tau = I/I_0$	K=(col τ)/C	Bande 683 cm^{-1} (ε) τ'	K'	K/K'
1e cuve (6mm)	0,001	0,38	380	0,81	92	4,13
2e cuve (1mm)	0,004	0,48	80	0,80	24	3,33
	0,012	0,11	80	0,50	25	3,20
	0,020	0,03	76	0,32	25	3,04
	0,030	0,01	66 (?)	0,11	32	2,06 (?)

$C_6H_{11}Br$	Conc. en pds	Bande 685 cm^{-1} (κ) τ	K	Bande 658 cm^{-1} (ε) τ'	K'	K/K'
1e cuve (6mm)	0,0008	0,65	234	~1	~0	grand
2e cuve (1mm)	0,006	0,43	61	0,825	14	4,35
	0,013	0,173	59	0,633	15	3,88
	0,022	0,091	47	0,433	16,5	2,85
	0,045	0,022(?)	37(?)	0,182	16,5	2,25(?)
3e cuve (0,01mm)	1	0,120	920	0,475	324	2,84

$C_6H_{11}I$	conc. en pds	Bande 654 cm^{-1} (κ) τ	K	Bande 638 cm^{-1} (ε) τ'	K'	K/K'
2e cuve (1mm)	0,004	0,640	49	0,88	13,5	3,70
	0,010	0,345	46	0,72	14,1	3,28
	0,030	0,094	34	0,37	14,3	2,39
	0,050	0,020	34	0,18	14,8	2,28
3e cuve (0,01mm)	1	0,021(?)	1680(?)	0,167	778	2,16(?)

Tableau 25 - Rapport K/K' des coefficients d'absorption des bandes de vibration C-X_κ et C-X_ε pour 3 dérivés halogénés.

...

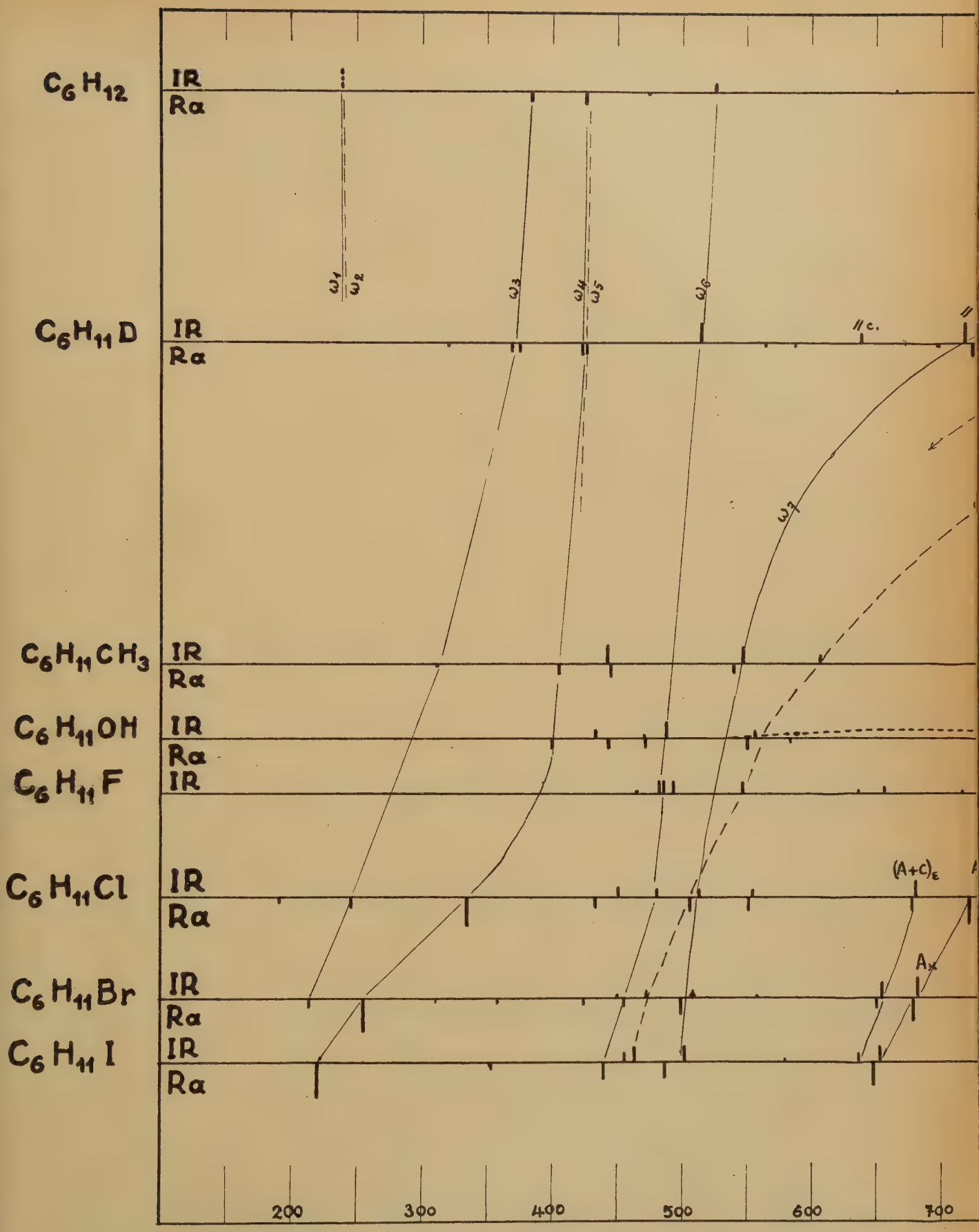
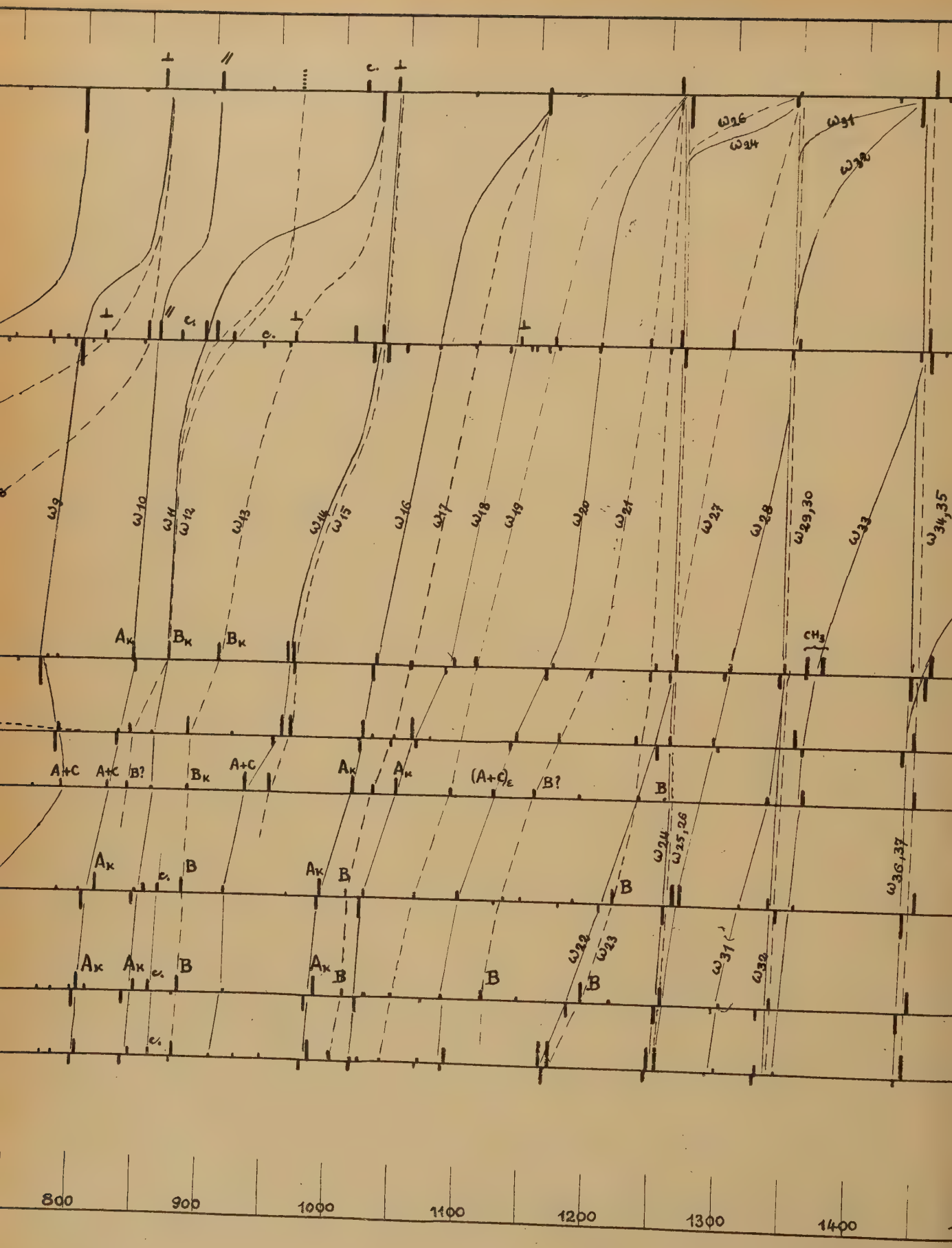
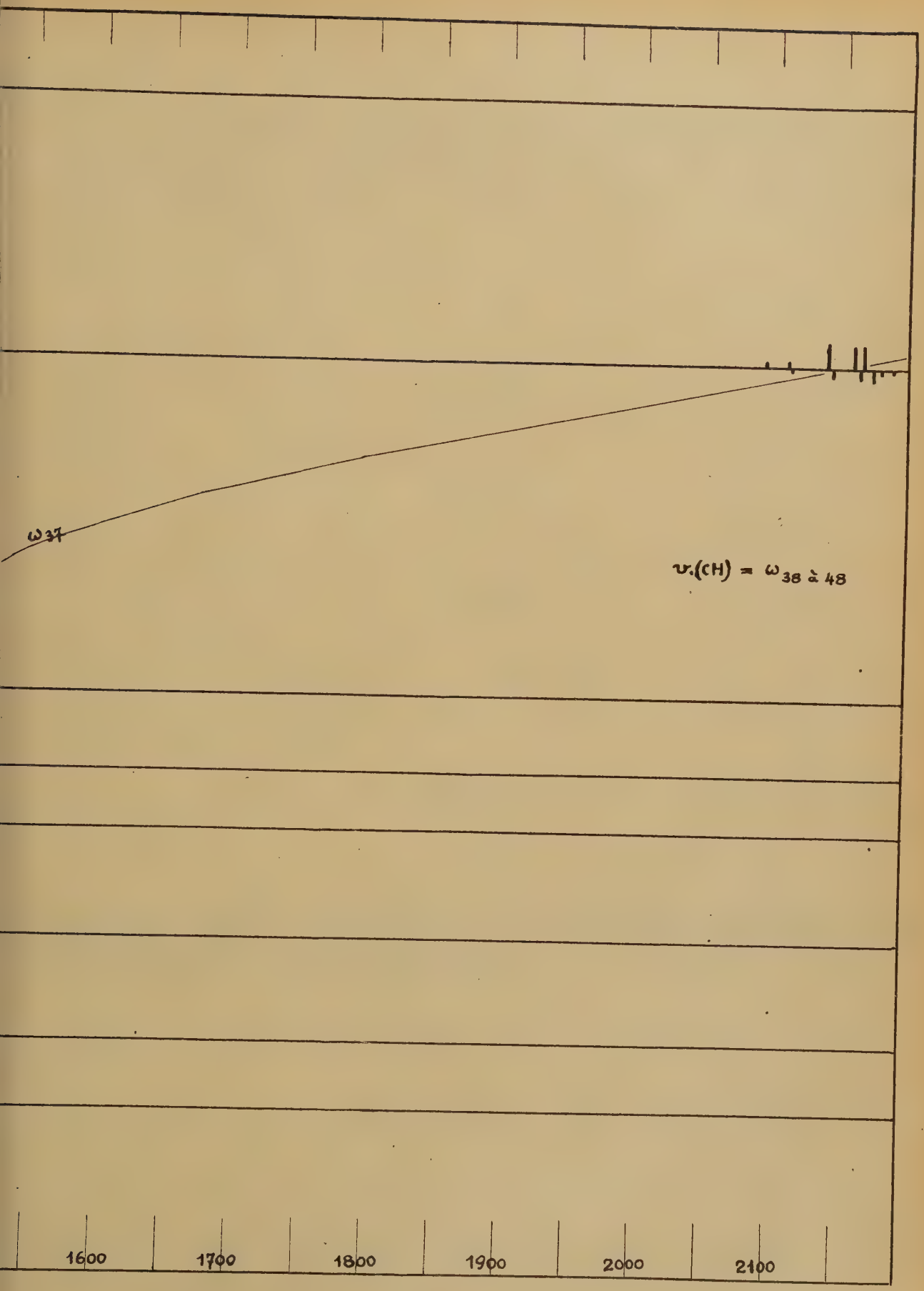

C_6H_{12}
IR
Ra
ω_1
ω_2
ω_3
ω_4
ω_5
ω_6
$C_6H_{11}D$
IR
Ra
// c.
ω_7
$C_6H_{11}CH_3$
IR
Ra
$C_6H_{11}OH$
IR
Ra
$C_6H_{11}F$
IR
$C_6H_{11}Cl$
IR
Ra
$(A+C)_\varepsilon$
A_x
$C_6H_{11}Br$
IR
Ra
$C_6H_{11}I$
IR
Ra
200
300
400
500
600
700

Fig. 24 —


ω9
ω10
ω11
ω12
ω13
ω14
ω15
ω16
ω17
ω18
ω19
ω20
ω21
ω22
ω23
ω24
ω25,26
ω27
ω28
ω29,30
ω31
ω32
ω33
ω34,35
ω36,37
CH3
Aк
Bк
A+C
B?
(A+C)ε
B
800
900
1000
1100
1200
1300
1400


ω37
ν.(CH) = ω38 à 48
1600
1700
1800
1900
2000
2100

Conclusion -

En dehors du dépouillement des spectres, le résultat essentiel de cette étude est de montrer l'existence en quantités comparables, des deux isomères κ et ε à la température ordinaire pour les liquides $C_6H_{11}D$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, $C_6H_{11}I$, et peut-être $C_6H_{11}F$. La proportion d'ε s'annule ou au moins s'abaisse à l'état vapeur ou en solution très diluée. Nous sommes donc en présence d'un équilibre entre deux formes tautomères. Le passage de l'une à l'autre peut s'effectuer par l'intermédiaire d'un cycle plan (fig. 25a) ou d'une forme en bateau (fig. 25b).
BECKETT, PITZER et SPITZER estiment que c'est le second processus qui est le plus probable pour le cyclohexane. En effet, il représente le mouvement le plus lent $\alpha(E_u)$ vers 230 cm^{-1}, et la barrière de potentiel la plus basse. Nous l'avons évaluée, à l'aide des résultats de nos calculs de vibrations, à 4500 cm^{-1} environ.
Elle doit être du même ordre dans les dérivés $C_6H_{11}X$, ce qui explique la continuelle transformation des isomères κ et ε l'un dans l'autre.

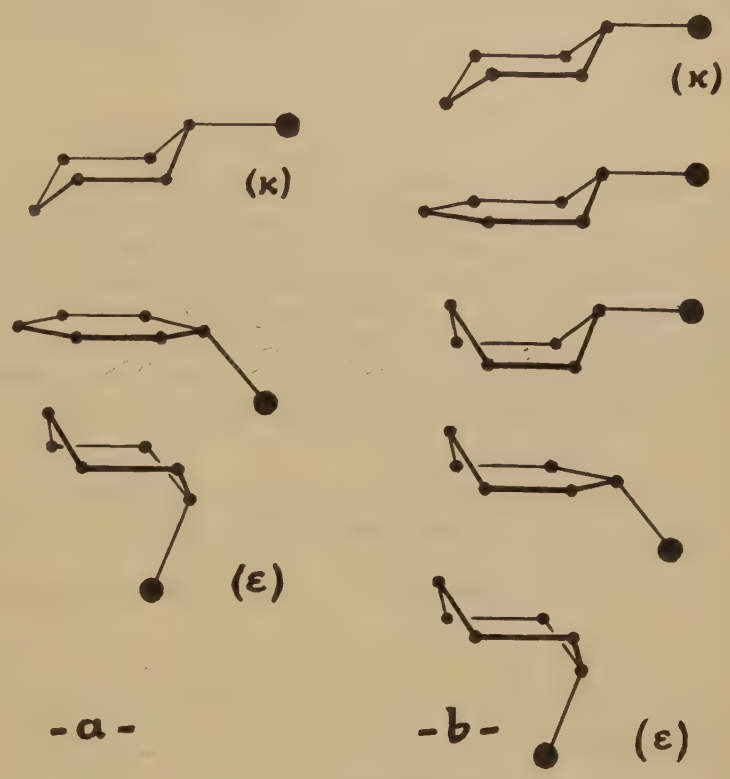


fig. 25

Un autre résultat aura été de montrer l'intérêt de la comparaison entre les familles d'oscillations observées et le comportement des racines de l'équation séculaire, ainsi que le profit à en tirer pour la recherche et la représentation des mouvements moléculaires.

...

CHAPITRE VI

CYCLOHEXANES DISUBSTITUES

Nous allons étudier les différents dérivés dichlorés ou dibromés en positions 1.2 ou 1.4, ainsi que les cyclohexanediols.

Produits utilisés

Nous avons préparé le 1.2 dichlorocyclohexane par addition de chlore au cyclohexène fortement agité, en présence de lumière produite par un projecteur, et en refroidissant par un courant d'eau les parois extérieures du ballon à réaction. Après une première distillation du résultat sous pression réduite, nous avons tenté de fractionner le dichlorocyclohexane en cis et en trans, mais sans succès. En effet, les différentes portions obtenues présentaient le même indice de réfraction et les mêmes spectres d'absorption. Les constantes physiques sont en accord avec celles données par MOUSSERON et GRANGER [75] :

$E_{25} = 84°$ $E_{16} = 77°$ $n_D^{20} = 1,4920$

Cette substance prend à la longue une couleur brune qui disparaît par redistillation, ce qui laisse supposer une faible décomposition.

Les autres produits nous ont été fournis par le R.P. MASTAGLI.(*)

Leurs constantes physiques sont celles signalées dans la littérature :

1.2.	Dibromocyclohexane	(liq.)	$E_{15} = 103-104°$	$n_D^{20} = 1,5484$
1.4.	Dichloro "	cis (liq.)	$E_{25} = 89-90°$	$n_D^{20} = 1,4935$
1.4.	Dichloro "	trans (crist.)	F = 100-101°	
1.4.	Dibromo "	cis (crist.)	F = 46- 48°	
1.4.	Dibromo "	trans (crist.)	F = 113°	
1.2.	Cyclohexanediol	trans (crist.)	F = 103-104°	

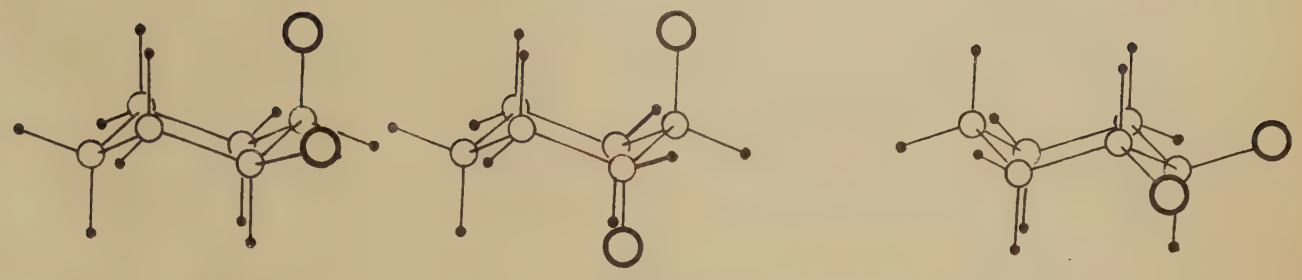
De plus, nous avons utilisé les cyclohexanediols 1.2. (Pyrocatéchite), 1.3. (Résorcite), 1.4. (Quinite) préparés par RHÔNE-POULENC. Chacun de ces produits est un mélange d'isomères cis et trans.

Nous allons passer rapidement en revue les conceptions actuelles sur ces diverses substances.

...

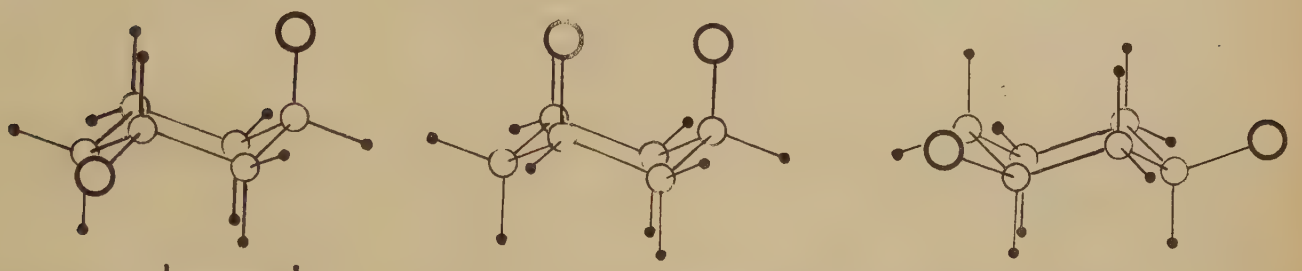
(*) Nous tenons à lui exprimer à cette occasion nos plus vifs remerciements.

Substitution en 1.2.



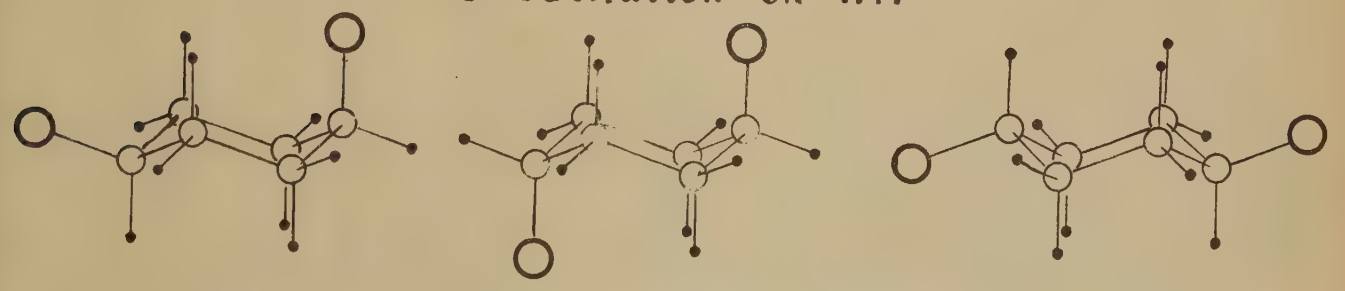
$\varepsilon\kappa$ (d ⟺ l) $\varepsilon\varepsilon \left\{ \begin{matrix} d \\ l \end{matrix} \right. \begin{matrix} \Longleftrightarrow \\ \Longleftrightarrow \end{matrix} \left. \begin{matrix} l \\ d \end{matrix} \right\} \kappa\kappa$

Substitution en 1.3.



$\varepsilon\kappa \left\{ \begin{matrix} d \Longleftrightarrow d \\ l \Longleftrightarrow l \end{matrix} \right.$ $\varepsilon\varepsilon \Longleftrightarrow \kappa\kappa$

Substitution en 1.4.



$\varepsilon\kappa \equiv \kappa\varepsilon$ $\varepsilon\varepsilon \Longleftrightarrow \kappa\kappa$

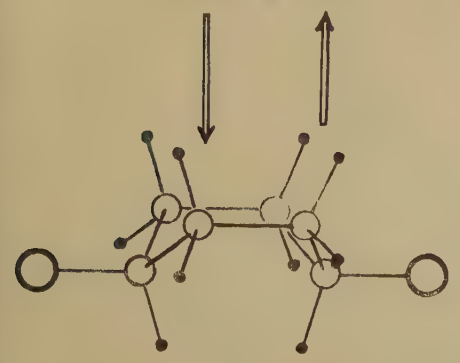


fig. 26 - Dérivés disubstitués du cyclohexane

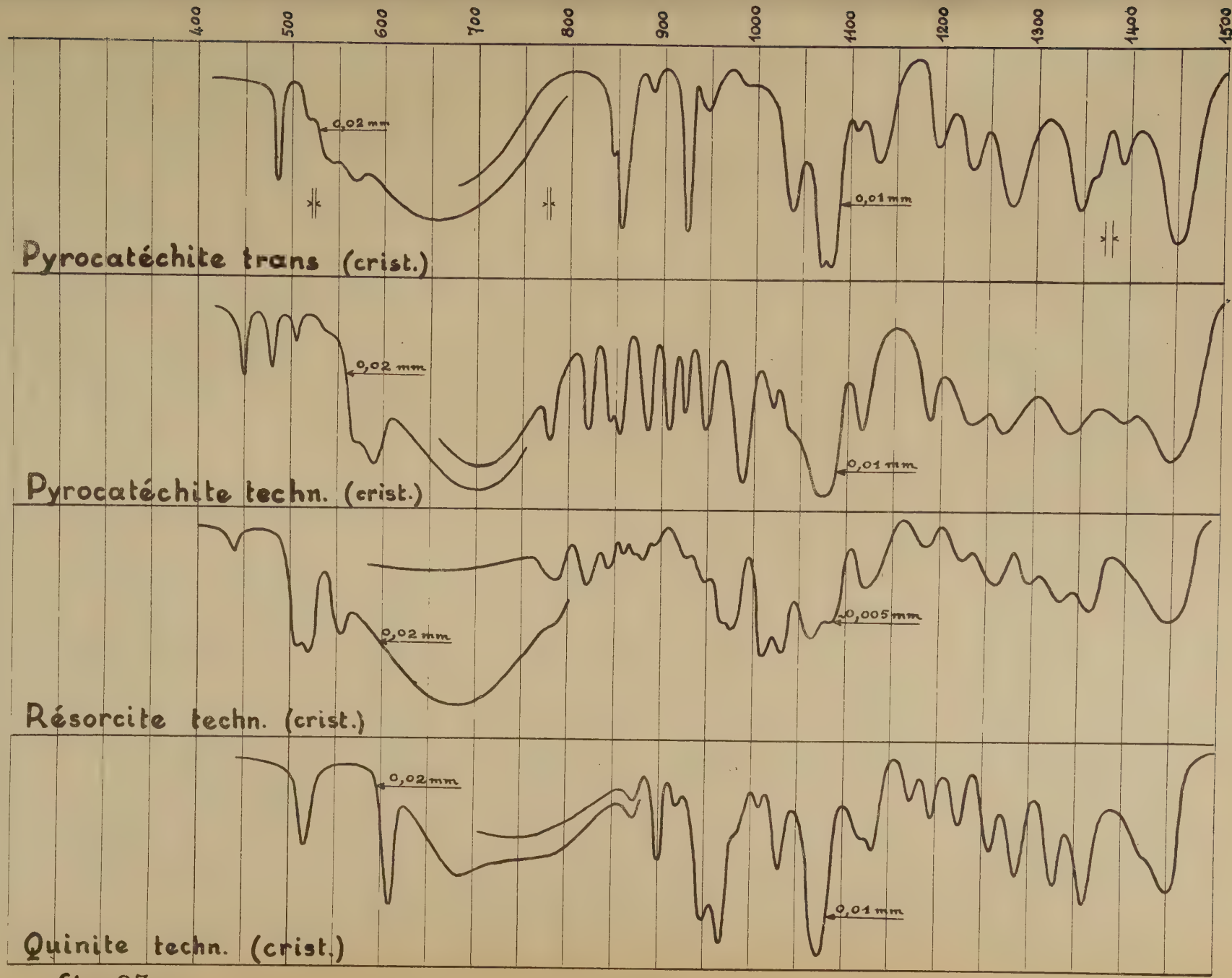

400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
0,02 mm
0,01 mm
Pyrocatéchite trans (crist.)
0,02 mm
0,01 mm
Pyrocatéchite techn. (crist.)
0,02 mm
0,005 mm
Résorcite techn. (crist.)
0,02 mm
0,01 mm
Quinite techn. (crist.)

fig. 27 –

Stéréochimie des cyclohexanediols -

Parmi les dérivés disubstitués, ce sont les diols qui ont donné lieu au plus grand nombre de travaux. Les chimistes ont séparé chacun des trois diols bruts en deux formes qu'ils ont appelées cis et trans (voir par exemple [89]). Ces séparations s'avèrent d'ailleurs laborieuses. Mais lorsqu'il a été prouvé que le cycle en C_6 ne pouvait être supposé plan, le problème de la structure des diols devenait plus complexe, et divers auteurs tels que DERX [21] , puis OTTAR [82] , FURBERG et HASSEL [31] , SVIRBELY et LANDER [96] ont cherché à établir par des méthodes physiques les schémas moléculaires, tandis que BECKETT et coll. étudiaient les diméthylcyclohexanes [7] .

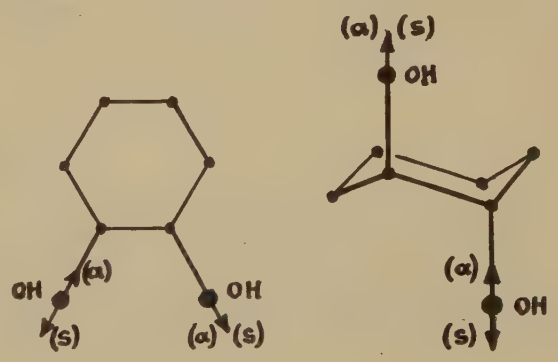
Si l'on considère un squelette fixe en chaise, trois isomères et non deux sont possibles pour chaque diol, comme le montre la figure 26. Nous les nommerons d'après la position des substituants ε,κ ; ε,ε ; κ,κ. De plus, certains d'entre eux sont optiquement dédoublables. Mais si nous admettons, comme pour le cyclohexane et ses monodérivés, la possibilité d'une déformation conduisant d'une chaise à la chaise symétrique par rapport à un plan, nous constatons que les formes εε deviennent les formes κκ et inversement, les formes εκ restant des formes εκ. Pour les dérivés 1.2., le mélange en équilibre εε+κκ est lui-même optiquement actif. C'est pourquoi on lui a fait correspondre le diol 1.2. trans, dédoublé par DERX. Quant aux isomères 1.2.εκ , le droit se transforme en gauche et réciproquement, de sorte que, s'il y a isomérisation, on ne peut le dédoubler. Les tentatives dans ce sens ont effectivement échoué.

SVIRBELY et LANDER ont mesuré et discuté les moments électriques des diols 1.2. et 1.4. cis et trans, en solution dans le benzène. Pour le cis 1.2. (F=99°), ils concluent, comme OTTAR, à la forme εκ; pour le trans 1.2. (F=104°), ils admettent une des deux formes εε ou κκ, ou un mélange des deux. Quant aux isomères 1.4 cis (F=102°) et trans (F=139°), ils permettent des conclusions tout à fait analogues au cis et au trans 1.2.

Absorption infrarouge -

Nous n'avons pu étudier que le diol 1.2. trans pur, dont nous reproduisons le spectre sur la figure 27, ainsi que ceux des trois produits techniques. Les fréquences sont données sur le tableau 26.

On note tout de suite la bande double et très intense 1072-1081 cm^{-1}; par comparaison avec le cyclohexanol, ce sont certainement deux fondamentales où la vibration de valence C-OH prend une grande part. Mais on remarque en considérant les schémas des vibrations C-OH que pour la forme κκ, la symétrique et l'antisymétrique par rapport à l'axe binaire doivent être actives, alors que pour la forme εε , l'antisymétrique est attendue très active, mais la symétrique



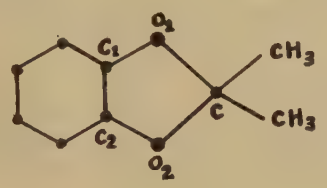
Vibrations C-OH symétriques (s) et antisymétriques (a) des formes κκ et εε

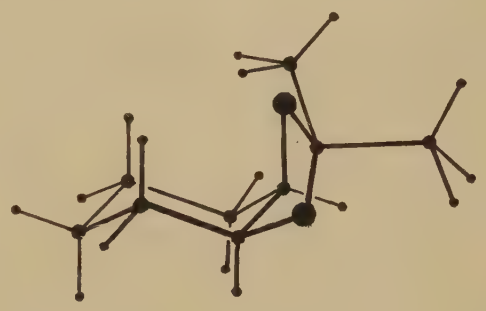
...

doit faire varier très peu le moment électrique. A notre avis, le doublet 1072-1081 traduit les deux vibrations de la structure κκ. Les bandes voisines existent déjà dans le cyclohexanol et ont probablement, pour les deux produits, une origine semblable. Seule, la très faible absorption à 1109 cm^{-1} pourrait trahir la présence de la forme εε, à moins qu'elle ne soit simplement une combinaison. Nous estimons donc que la forme κκ est prépondérante, ou même unique, dans le trans 1.2. à l'état cristallisé.

L'interprétation complète des spectres est évidemment impossible ici. Toutefois nous constatons sur tous les diols, comme avec le cyclohexanol, le large domaine d'absorption de 600 à 800 cm^{-1} et même davantage. Nous l'avons attribué à la déformation gauche OH en milieu associé (rotation génée). Cette bande est d'ailleurs moins intense avec le diol 1.4.

Nous ferons une remarque sur une méthode de séparation de la pyrocatéchite en ses constituants cis et trans, utilisée par ROTHSTEIN.
L'isomère cis forme un complexe acétonique de formule :





alors que l'isomère trans n'en produit pas. Or la distance des deux oxygènes et l'angle (C_1O_1, C_2O_2) sont les mêmes pour l'isomère cis (κ,ε) et pour l'isomère trans (où κκ est prépondérant). D'où vient cette différence de réactivité, qui pourrait être un argument contre la prédominance de κκ , et pour celle de εε , dans le trans ? On voit facilement l'explication grâce à l'équilibre des formes tautomères. L'isomère κε, au cours de la transformation d↔ℓ , passe par une structure pour laquelle les deux liaisons C_1-O_1 et C_2-O_2 sont coplanaires. C'est la meilleure position qui permette d'envisager un cycle à 5 atomes tel que celui du complexe, à condition de supposer des angles un peu inférieurs aux angles habituellement admis (surtout C-O-C qui est de 116° dans l'éther méthylique et qui s'abaisserait à 110° environ). Les tensions s'équilibreront et le cycle sera presque plan. Au contraire, dans le passage de la forme κκ à la forme εε , la distance des deux oxygènes augmente sans cesse, ainsi que l'angle $(C_1$-O_1, C_2-$O_2)$. Un cycle tel que celui du complexe présenterait donc des tensions prohibitives.

Diméthyl-, dichloro- et dibromocyclohexanes -

Les spectres infrarouges des diméthylcyclohexanes ont été enregistrés par le Nat. Bur. of Standards, et les spectres Raman par **BAJOULINE** et coll. [6] . L'absorption des dichloro- et des dibromocyclohexanes était encore inconnue à notre connaissance; nous l'avons donc étudiée, à l'état pur pour les liquides, à l'état de couche fondue et refroidie pour les cristaux. Nous avons également analysé des solutions dans le sulfure de carbone.

...

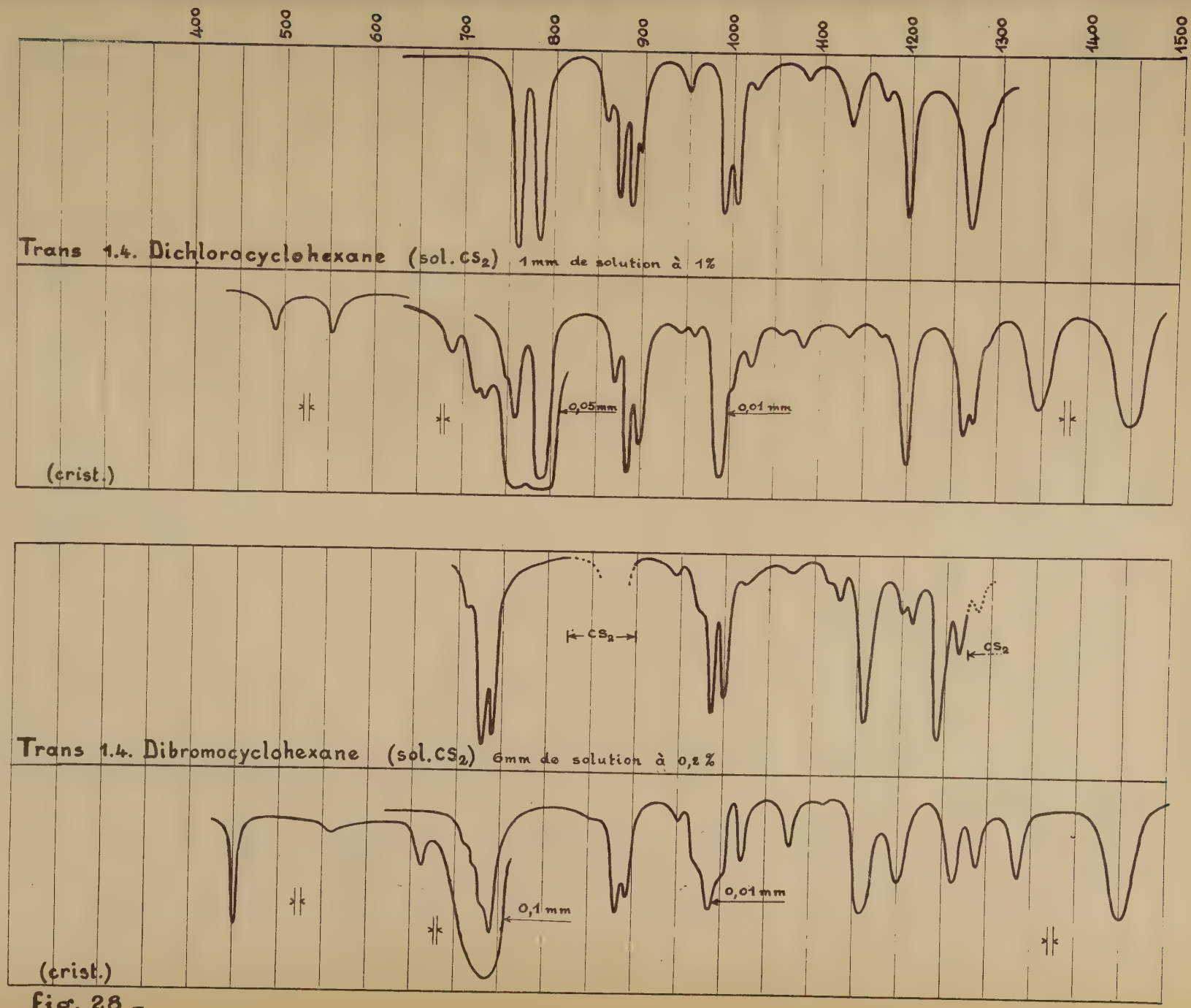

400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Trans 1.4. Dichlorocyclohexane (sol. CS_2) 1mm de solution à 1%
0,05mm
0,01 mm
(crist.)
CS_2
CS_2
Trans 1.4. Dibromocyclohexane (sol. CS_2) 6mm de solution à 0,2%
0,1 mm
0,01 mm
(crist.)

fig. 28 -

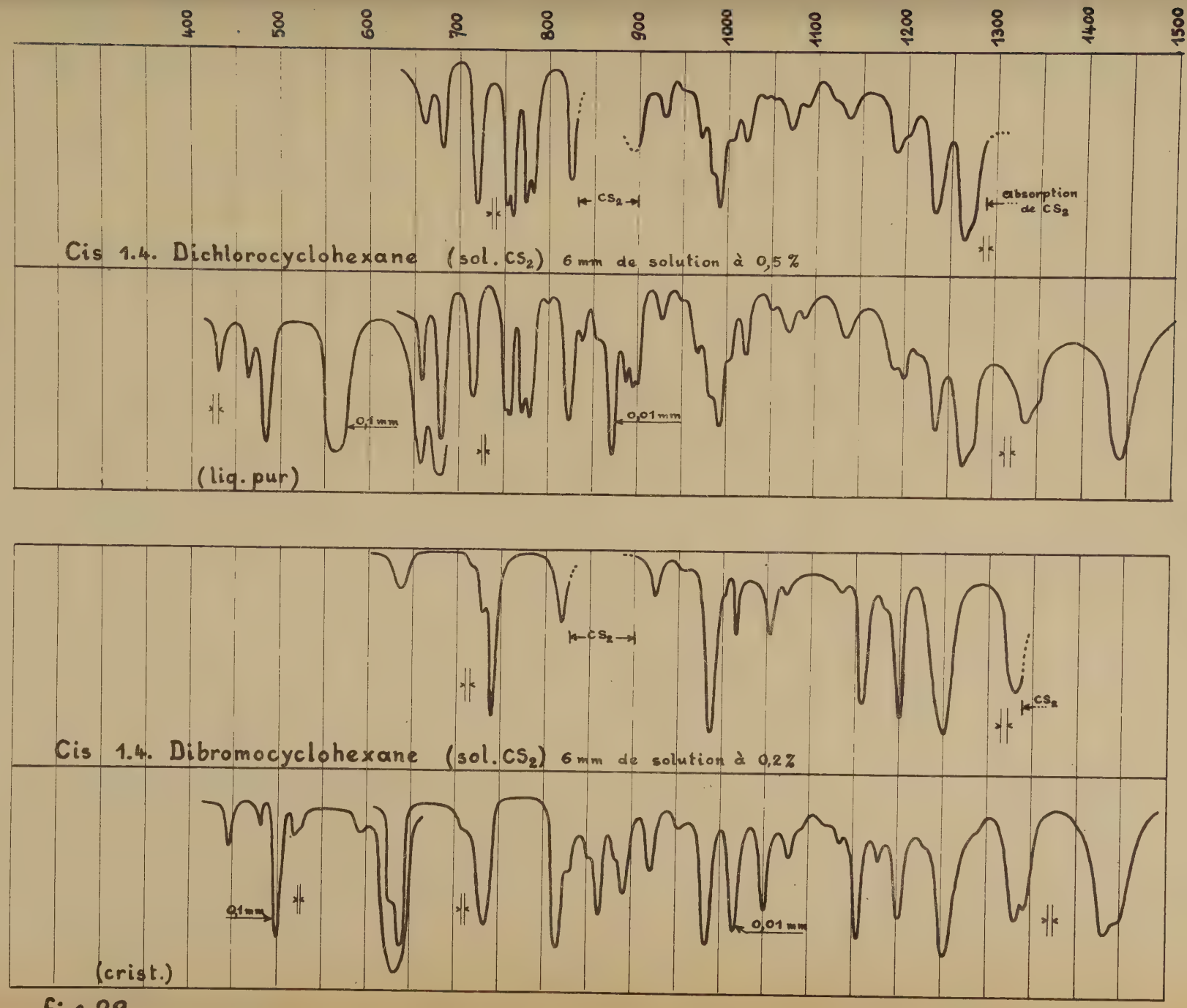

400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
CS2
absorption de CS2
Cis 1.4. Dichlorocyclohexane (sol. CS2) 6 mm de solution à 0,5 %
0,1 mm
0,01 mm
(liq. pur)
CS2
CS2
Cis 1.4. Dibromocyclohexane (sol. CS2) 6 mm de solution à 0,2 %
0,1 mm
0,01 mm
(crist.)

fig. 29 -

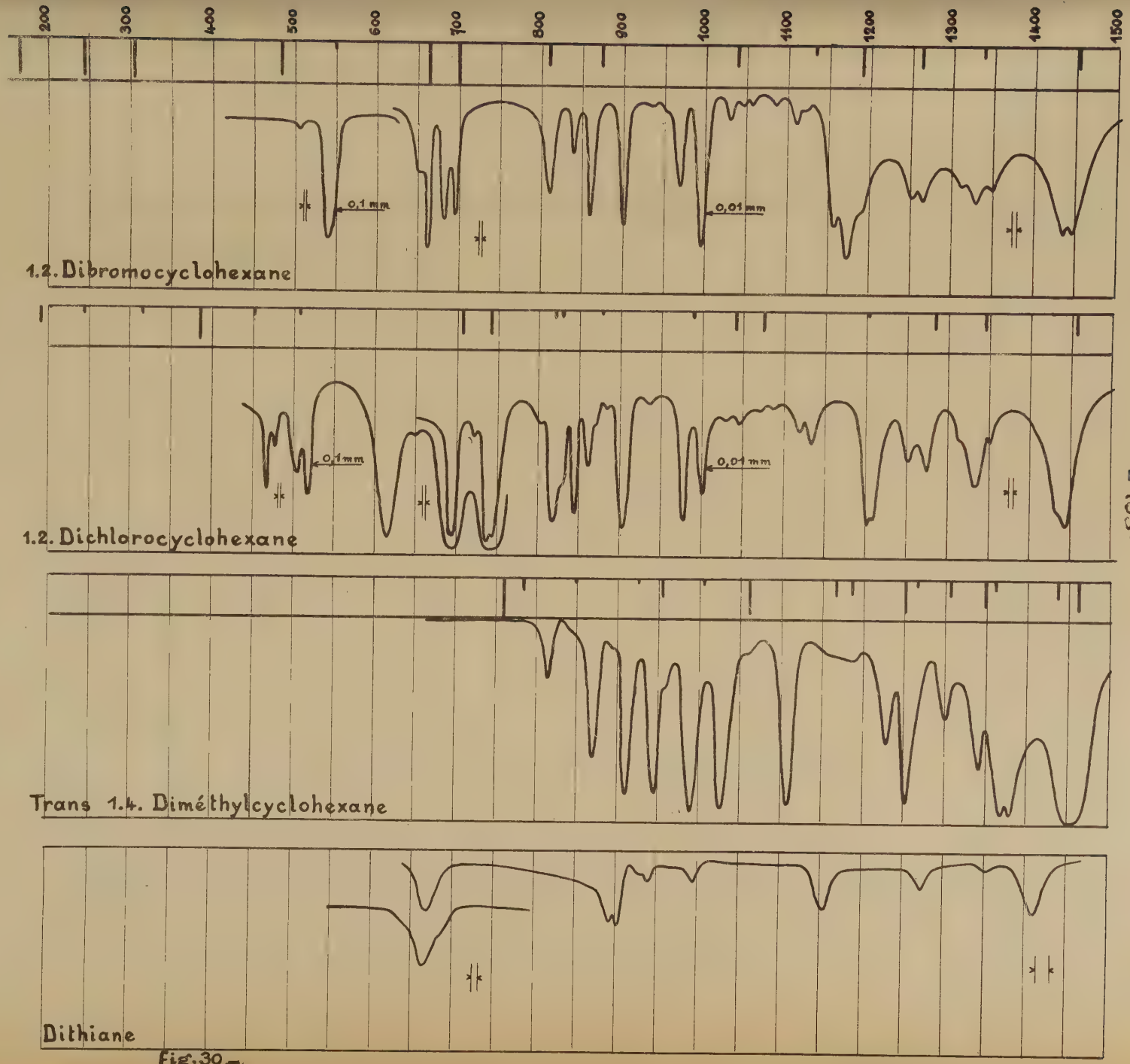

200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
0,1 mm
0,01 mm
1.2. Dibromocyclohexane
0,1 mm
0,01 mm
1.2. Dichlorocyclohexane
Trans 1.4. Diméthylcyclohexane
Dithiane

Fig. 30 –

Trans 1.2. cyclohexanediol Spectre Infrarouge		1.2. Dichlorocyclohexane Spectre Raman [11]		1.2. Dichlorocyclohexane Spectre Infrarouge		1.2. Dibromocyclohexane Spectre Raman [11]		1.2. Dibromocyclohexane Spectre Infrarouge		Dithiane Spectre Infrarouge	
		191	F			165	F				
		243	f			243	F				
		315	f			305	F				
		386	TF								
480	m	452	f	467	m	483	F				
521	ép.			477	f			502	tf	670	F
538	m	508	f	506	m	548	f	541	F		
556	m			518	m			651	ép.		
500 à 780	TF très large			614	F	663	TF	663,5	F		
				647	tf			685,5	F		
		707	TF	695	F	698	TF	697	F	892	F
				721	tf	811	m	812	m	901	
807	ép			738	F			840	m		
855	F	742	TF	745	F			860	F	939	m
889	f			805	tf	874	m				
926	F	821	f	819	F			901	F	995	m
947	f	830	f	826	ép			953	ép		
987	ép			844	F			970	m		
				864	m			998	F		
1039	F			872	ép						
1072	TF	879	tf	885	tf	1039	m	1031	f		
1081				907	TF			1046	tf		
				937	tf			1057	tf		
1109	tf			978	F			1087	f		
1130	m	991	f	1004	F	1134	f	1111	f	1153	m
1195	m			1030	f			1158	F		
1232	m	1043	F	1049	f	1191	F	1175	F		
1275	F	1077	F	1120	m			1192	ép		
1345	F			1136	m	1262	m	1253	m	1272	m
1361	ép	1205	tf	1203	F			1265	m		
1390	m			1210				1313	m		
				1255	m	1337	f	1331	m		
1448	F	1285	F	1277	m			1351	m	1350	f
		1346	F	1336	F						
				1436	TF			1436	F	1408	F
		1458	F	1446		1453	m	1446	F		

Tableau 26.

Trans 1.4.diméthylcyclohexane				Trans 1.4.dichlorocyclohexane		Trans 1.4.dibromocyclohexane		Cis 1.4.dichlorocyclohexane		Cis 1.4.dibromocyclohexane	
Spectre Raman [6]		Spectre Infrarouge (Nat. Bur. Stand.)		Spectre Infrarouge		Spectre Infrarouge		Spectre Infrarouge		Spectre Infrarouge	
254	tf										
335	tf										
376	F							431	f	451	m
429	tf					451	F	464	f	481	f
454	m							484	m	502	F
475	m			480	m			565	F	521	} f
507	tf							661	m	526	
547	tf			554	m	560	f	681	F	596	f
566	tf			680	m	663	m	716	m	630	ép
637	f			711	f	711	} ép	754	} F	638	F
760	TF			721	f	721		758		712	ép
786	m			752	ép	729		773	} F	734	F
849	tf	813	m	759	m	737	TF	781		816	F
		871	F	779	TF			800	tf	827	ép
		892	tf					826	F	852	ép
926	f	911	F					838	f		
		947	F			860	ép	859	ép.	864	m
953	m	958	ép	871	m			874	TF	882	ép
1005	f	990	TF	886	F	882	F	888	m	892	m
		1029	TF	897	F	893	F	896	} m		
1062	F	1061	tf					899			
1104	tf	1108	TF					929	f	922	m
1166	m			946	tf	951	f	950	ép	952	f
1186	m	1188	f	960	tf	970	ép	968	f		
		1226	m	989	TF	987	F	985	ép.	985	F
1250	F	1252	F			997	ép	993	F		
1264	f			1004	ép			1003	ép	1016	F
1307	m	1300	m	1025	m	1024	m	1023	m	1051	F
1348	F	1343	m	1059	tf			1052	f	1077	f
1361	f	1367	} TF					1071	f	1089	ép
1436	m	1377		1082	f	1078	m	1089	f	1121	ép
1460	F	1398	ép	1131	f			1135	m	1135	tf
		1453	TF	1170	tf			1189	} m	1155	F
				1198	F	1160	F	1199		1178	f
						1200	m	1213	tf	1201	F
								1236	F	1227	ép
										1253	F
				1264	} F	1262	m	1267	} TF	1290	tf
				1274		1288	m	1277			
				1290	ép			1336	} F	1332	} F.
				1347	F	1336	m	1350		1342	
				1450	F	1448	F	1440	TF	1432	} F
										1445	

Tableau 27 -

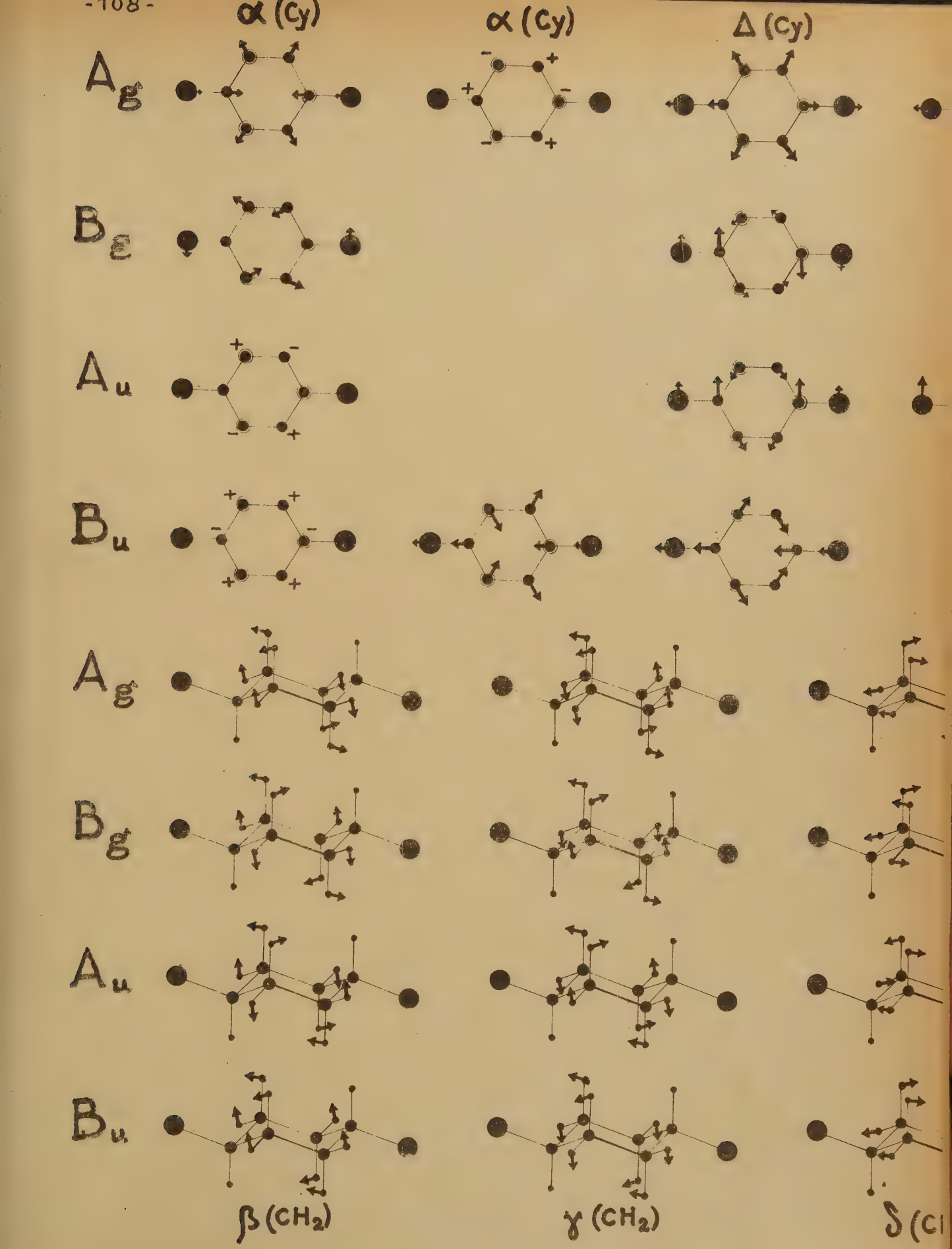
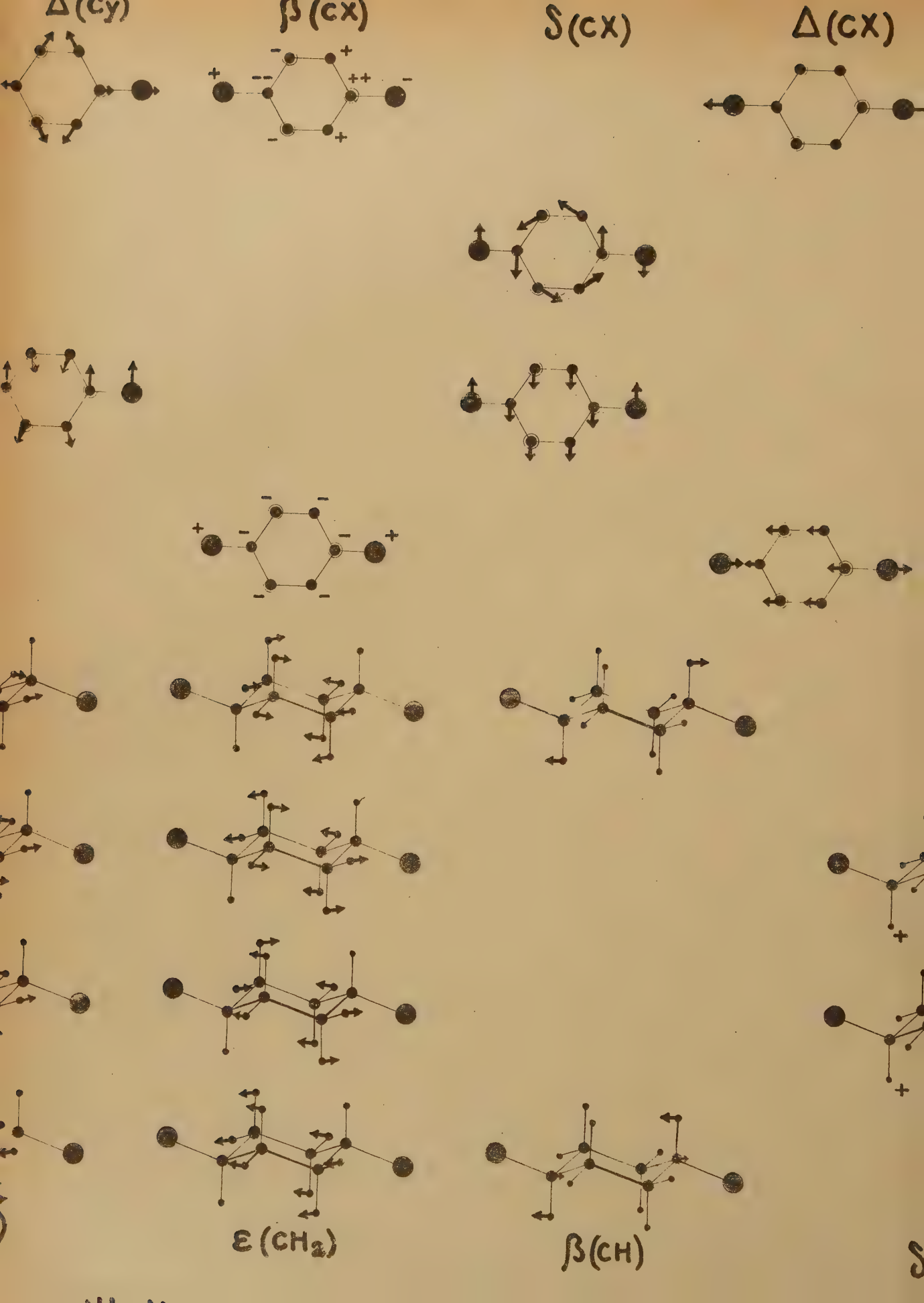
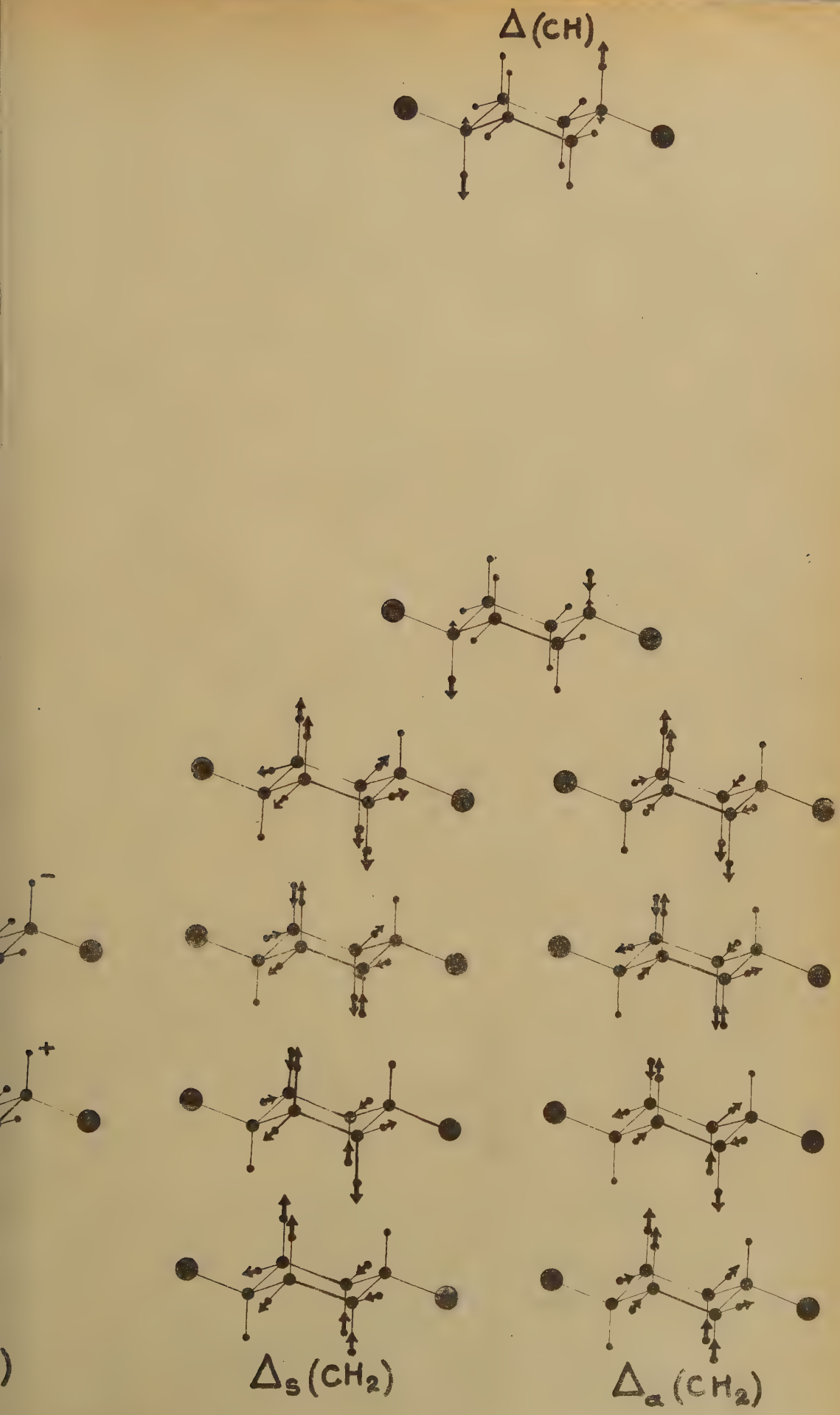


fig. 31 – Schémas approximatifs de


Δ(CY)
β(CX)
δ(CX)
Δ(CX)
ε(CH2)
β(CH)


Δ(CH)
Δs(CH2)
Δa(CH2)

Les spectres de tous ces dérivés sont compliqués (fig. 28, 29, 30 - tableaux 26 et 27) car le nombre d'oscillations prévues est très grand, comme le montre la liste ci-dessous. Une exception pourtant, les isomères 1.4. trans. Ils ont en effet la symétrie C_{2h}, donc un centre de symétrie. Nous donnons, sur la figure 31, les schémas des fondamentales et leur activité pour l'isomère κκ. L'isomère εε permettrait des prévisions du même genre.

Toutes formes autres que Trans 1.4.	Type des oscillations	Trans 1.4. {εε, κκ}			
		Ra.		I.R.	
		A_g	B_g	A_u	B_u
6	Déformations angulaires du cycle α	2	1	1	2
6	Vibrations du cycle Δ	2	1	2	1
2	Déformations gauches e (C-Cl)		1	1	
2	Déformations planes m (C-Cl)	1			1
2	Vibrations de valence Δ (C-Cl)	1			1
2	Déformations gauches e (C-H)		1	1	
2	Déformations planes m (C-H)	1			1
4	Rotations planes γ (CH_2)	1	1	1	1
4	Déformations gauches { ε (CH_2)	1	1	1	1
4	{ δ (CH_2)	1	1	1	1
4	Déformations planes β (CH_2)	1	1	1	1
2	Vibrations de valence Δ (CH)	1			1
4	Vibrations symétriques Δ_s (CH_2)	1	1	1	1
4	" antisymétriques Δ_a (CH_2)	1	1	1	1

Tableau 28 - Oscillations des dérivés disubstitués

On peut constater, pour le 1.4. trans-diméthylcyclohexane, la non-concordance des raies Raman et des bandes infrarouges. Le spectre de diffusion s'interprète assez bien. La très forte raie à 760 et les raies 786 et 953 sont les trois vibrations Δ du cycle; 1062 est la vibration symétrique où les liaisons C-CH_3 prennent une part importante. On a ainsi les 4 fréquences attendues pour un isomère pur du groupe ponctuel C_{2h}, dans le domaine 700-1120 cm^{-1}; les autres raies, très faibles, sont probablement des combinaisons. Mais le spectre infrarouge présente 7 à 8 bandes, dont 6 très fortes, dans cette même région, au lieu des 4 prévues. Il nous est donc difficile de préciser l'existence d'un ou de deux isomères.

Dans le cas du trans 1.4. dichlorocyclohexane, les bandes infrarouges sont remarquablement séparées en trois groupes dont le plus intéressant est celui des deux bandes 760 et 783 cm^{-1}. Nous pensons que ce sont deux vibrations dues surtout aux liaisons C-Cl. En effet, des bandes infrarouges intenses dues à la chaîne ne seraient admissibles à cette position que pour un dérivé ne possédant pas une telle symétrie, comme le prouve la comparaison des spectres des diméthyls entre eux. La présence de ces deux bandes serait donc la preuve de l'existence des 2 isomères εε et κκ. Il y aurait alors 8 fondamentales actives en absorption dans le domaine 700-1120 (3Δ(Cy) et 1Δ(C-Cl) pour chaque forme). Nous en constatons 6 intenses dans la solution (760-783-871-887-991-1006) et 2 moyennes (858 et 896), ce qui semble qualitativement correct. D'ailleurs, leurs intensités relatives varient en passant aux spectres de cristaux, 4 d'entre elles (760-858-896-1006) diminuant sensiblement par rapport aux 4 autres.

...

Les spectres du trans 1.4. dibromocyclohexane présentent une similitude marquée avec les spectres précédents (fig. 28). Les deux vibrations C-Cl sont devenues deux vibrations C-Br nettement plus basses (729 et 740 en solution), ce qui constitue une autre preuve que ces oscillations n'appartiennent pas à la chaîne. Ces bandes sont beaucoup moins bien séparées dans les cristaux, la plus basse (correspondant sans doute à la forme εε) ayant diminué d'intensité par rapport à la solution, comme pour le dichloro 1.4. trans. Ainsi que plus haut, nous attendons pour le mélange (εε + κκ) 6 autres fondamentales jusqu'à 1100; nous observons 7 autres bandes, changeant d'aspect, mais pas de position, de la couche cristalline à la solution (882-893-970-987-997-1024-1078). Il semble donc bien que la proportion des deux isomères εε et κκ, pour le dibromo aussi bien que pour le dichloro, varie d'un état à l'autre, le passage se faisant probablement par l'intermédiaire d'une forme en bateau instable (fig. 32).

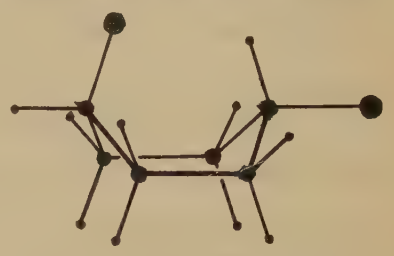


Fig. 32

Une intéressante confirmation de l'existence des deux structures a été donnée par HALMOY et HASSEL [38] , dans une étude aux Rayons X des 1 4. trans dibromo- et diiodocyclohexane. Pour le dernier composé en particulier, ces auteurs ont pu éliminer toutes les hypothèses autres que εε et κκ, sans arriver à distinguer entre les deux. En effet, ils n'obtiennent pas une, mais deux valeurs pour la distance entre les deux atomes d'iode : 5,85 et 7,02 Å. Or, si on la calcule pour des intervalles C-C de 1,54 et des intervalles C-I de 2,12, on trouve 5,57 Å pour la forme εε, et 6,96 pour la forme κκ. Il y a donc accord en admettant une légère distorsion des angles tétraédriques pour εε, ce qui s'explique parfaitement par empêchement stérique.

Dans l'isomère cis 1.4. $C_6H_{10}Cl_2$, les deux bandes C-Cl observées avec le trans restent à la même position, mais se dédoublent. De plus, certaines des bandes 660, 681 et 716 sont probablement dues aussi à des vibrations C-Cl, sans compter les deux doublets 754-758 et 773-781 auxquels ces mêmes vibrations de valence C-Cl doivent participer légèrement. Or la forme κε laisse prévoir seulement deux vibrations C-Cl (approximativement en phase et en opposition de phase). D'autre part, le nombre total de bandes du spectre semble supérieur à celui que pourrait donner une seule forme, même sans symétrie. Nous pensons donc qu'en dehors de la structure κε, on doit envisager une molécule en bateau comme probable. Celle qui s'impose s'obtient par la rotation du seul groupement $CHCl_\varepsilon$ (schéma inférieur de la figure 26). Elle aurait une énergie de formation du même ordre que celle des structures en chaise et serait en équilibre avec elles. Elle est d'ailleurs très satisfaisante du point de vue de l'encombrement stérique et des répulsions entre atomes.

Le dibromocyclohexane de point de fusion 48° serait, d'après ROTHSTEIN, le dérivé cis 1.4. Il présente toutefois moins de bandes de vibration C-X que le cis 1.4 dichloro-. Ces bandes se trouvent à 630-638 et 712-734, et le premier groupe diminue en solution. Il semblerait que, dans cet état du moins, ce soit la forme en bateau analogue au dérivé chloré, qui prédomine, donnant bien une bande intense (la vibration C-Br en opposition de phase à 734) et une faible (la vibration en phase à 712). Le reste du spectre présente une bonne analogie avec celui du cis 1.4 dichloro, les intensités de certaines bandes étant toutefois augmentées.

...

Pas plus que le 1.2. dichlorocyclohexane, le 1.2. dibromo- n'a pu être séparé chimiquement en plusieurs formes. Les spectres Raman de ces deux produits ont été obtenus par CANALS et coll. [11], et présentent chacun deux intenses et larges raies C-X. Mais les bandes infrarouges correspondantes sont moins simples. L'une d'elles pour le dichloro- et les deux pour le dibromo- sont dédoublées. La résolution étant probablement supérieure pour l'infrarouge, il est possible que certaines raies de diffusion soient doubles, mais non séparées. La forme $\varepsilon\kappa$ donnerait deux fondamentales C-X seulement, et semble donc ne pouvoir expliquer les spectres. La forme $\kappa\kappa$ donne également deux vibrations C-X, mais doit être en équilibre avec la forme $\varepsilon\varepsilon$, qui doit présenter une forte bande et une faible. Par conséquent, le mélange en équilibre $\varepsilon\varepsilon + \kappa\kappa$ est en accord avec les spectres. Nous savons d'ailleurs, d'après les dérivés monosubstitués que les vibrations $C\text{-}X_\varepsilon$ sont plus lentes que les $C\text{-}X_\kappa$, du moins pour Cl, Br et I. L'épaulement du dibromo à 651 serait donc la vibration C-Br symétrique de l'isomère $\varepsilon\varepsilon$(*)

Nous voudrions enfin attirer l'attention sur un point commun aux spectres de tous les dérivés disubstitués (auxquels nous ajouterons le dithiane $S<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>S$)(**) comme il l'était déjà au cyclohexane et à ses monosubstitués. Nous observons partout les trois sortes d'oscillations des radicaux CH_2 : déformations planes ρ des angles CH_2 vers 1450 cm^{-1}, déformations gauches δ et ε de ces mêmes groupements, respectivement vers 1350 et 1260 cm^{-1}. Pour chacun de ces trois types, elles se confondent en général, et ni les substitutions d'atomes lourds, ni les variations de la structure stéréochimique ne les déplacent appréciablement. Ceci prouve à quel point le couplage entre les CH_2 voisins est lâche.

Nous ajouterons à ces oscillations les deux déformations des liaisons C-H tertiaires dans les groupements CHX : les planes π(CH) vers 1270 à 1290, et les gauches e(C-H) de 1160 à 1200. Elles sont légèrement sensibles à la nature du substituant X.

...

(*) Des difficultés d'interprétation de la configuration des 1.2. dichloro- et dibromocyclohexanes ont été rencontrées par DALLINGA, qui n'a pu également faire correspondre à aucun isomère unique ses mesures de moments dipolaires et de diffraction électronique [79, page 37].

(**) Nous devons cette substance à l'amabilité de M. Cl. DUVAL.

CHAPITRE VII

CYCLOHEXANES HEXASUBSTITUES

Parmi les dérivés simples du cyclohexane, les hexachlorocyclohexanes ont acquis, depuis une dizaine d'années, une place importante. Pour deux d'entre eux, les résultats spectraux vont être interprétés ici. Nous inclurons dans cette étude, l'un des isomères de l'hexabromocyclohexane.

Préparation des hexachlorocyclohexanes (HCH).

Nous avons personnellement séparé 4 des isomères, α, β, γ et δ, à partir du produit technique utilisé comme insecticide. A l'époque de ce travail, l'existence du 5e isomère, ε, était encore ignorée (Cf. KAUER, DUVALL et ALQUIST [48]) ainsi que l'application de la chromatographie à la séparation de ces produits. Nous avons donc procédé par cristallisation fractionnée dans divers solvants, tantôt à température ordinaire, tantôt par différence de solubilité entre le point d'ébullition du solvant et la température ordinaire; le tableau 29 schématise les opérations successives, que nous allons rapidement décrire.

De l'HCH technique (F=139-141°) est traité par une quantité limitée d'alcool méthylique voisin de l'ébullition; filtrée à chaud, la solution donne par refroidissement des cristaux A riches en isomère γ, et contenant également de l'α. La partie non dissoute est un produit compact B formé surtout d'α, et, en suspension dans le solvant, de cristaux très fins D, riches en β. La solution C_1 restante comporte surtout du γ et le δ contenu, en faible quantité d'ailleurs, dans le produit de départ. Afin d'être enrichie en δ, cette solution a encore été utilisée deux fois à traiter de l'HCH technique, de la même manière qu'au début. Nous avons ainsi obtenu la solution C, d'où le δ sera extrait.

Isomère α pur : Les cristaux B sont traités par un peu d'acétone, assez longtemps pour dissoudre tout ce qui n'est pas de l'α. L'isomère α restant est recristallisé de chaud à froid par du méthanol. Point de fusion : F = 158°.

Isomère β pur : Les fractions D ou B, assez riches en β, sont traitées par une quantité convenable de dichloréthane à température ordinaire, qui dissout presque tout ce qui n'est pas du β. La partie restante fondait de 200 à 250° dans nos expériences. Nous l'avons recristallisée de chaud à froid dans le toluène, avec addition de charbon actif. L'isomère β ainsi obtenu a un point de fusion F = 310° pris au tube capillaire, avec un bain de NO_3K + NO_3Na fondu.

Isomère γ pur : Les cristaux A, ainsi que diverses autres portions contenant du γ, sont enrichis par dissolution partielle dans du trichloréthylène à température ordinaire. Le solvant est entraîné à la vapeur d'eau et récupéré, et le résidu recristallisé de chaud à froid dans l'acétate de méthyle, puis dans le méthanol. Le γ obtenu fond à 112°.

...

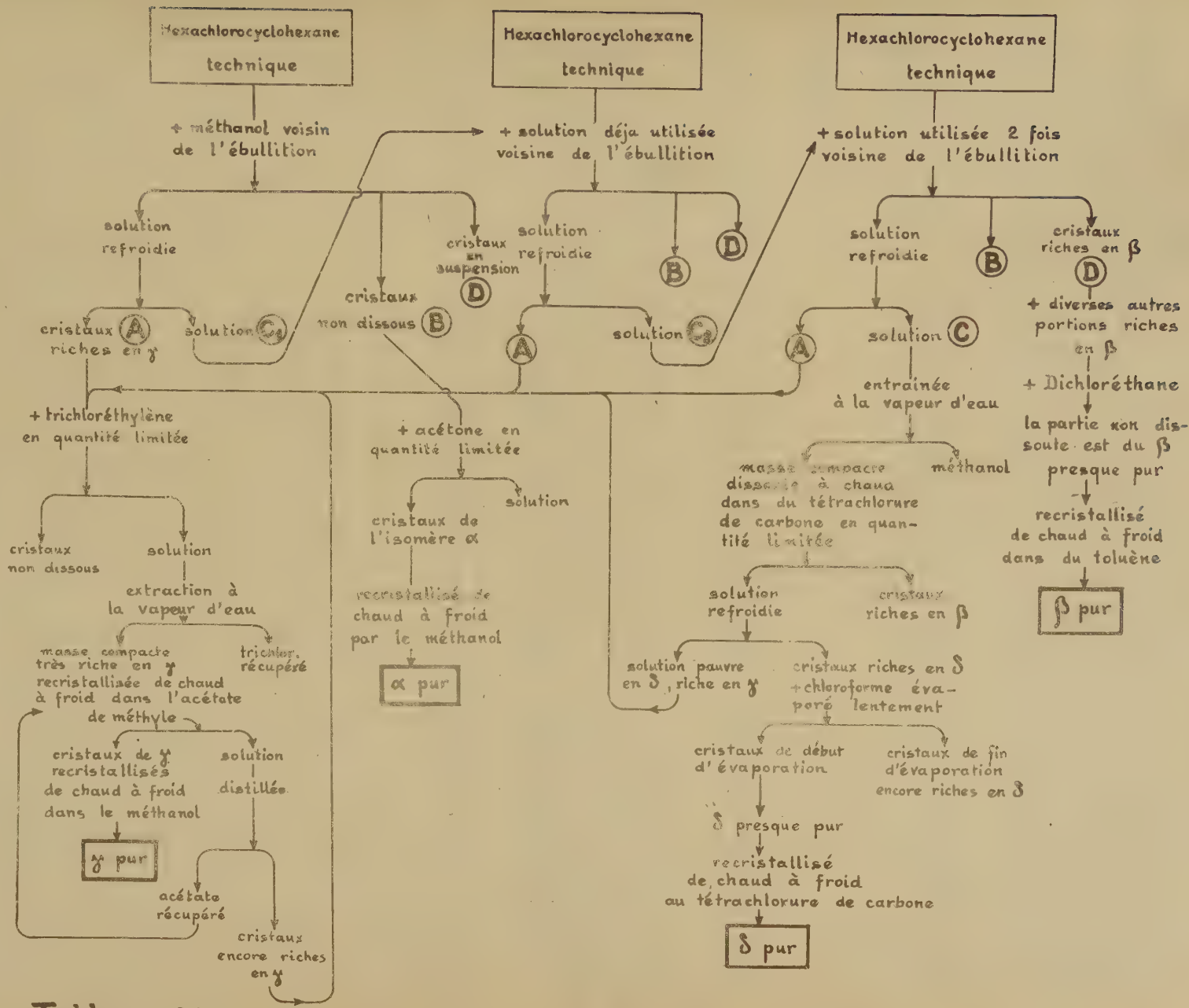


Tableau 29.

Séparation des isomères α β γ δ de l'hexachlorocyclohexane

Isomère δ pur : Le solvant de C est entraîné à la vapeur d'eau, ce qui élimine en même temps les dérivés moins chlorés du benzène, impuretés du produit technique, qui étaient passés dans C. Le résidu est traité par une petite quantité de tétrachlorure de carbone, qui dissout à chaud γ et δ, mais qui, en refroidissant, laisse déposer surtout du δ. Nous avons dû, pour l'obtenir pur, avoir recours à l'évaporation lente de sa solution chloroformique, dont on rejette la dernière partie. Enfin une recristallisation de chaud à froid au tétrachlorure de carbone nous a livré un produit de point de fusion 138°.

Plus tard, un échantillon d'isomère ε, obtenu par chromatographie, nous a été fourni par la Compagnie PECHINEY, ainsi qu'une quantité d'isomère β suffisante pour la préparation de monocristaux.(*)

Stéréochimie -

La structure des HCH a donné lieu à un nombre important d'études par diverses méthodes physiques, et elle est actuellement établie. Nous ne citerons que quelques-uns des principaux travaux sur ce sujet.

L'isomère β a été le premier étudié par HENDRICKS et BILICKE [45], puis par DICKINSON et BILICKE [22] à l'état cristallin par les rayons X; BASTIANSEN, ELLEFSEN et HASSEL [4] ont utilisé la diffraction électronique. Dans tous les cas, la molécule a été reconnue de symétrie D_{3d}, les angles de valence approximativement tétraédriques, et les 6 atomes de chlore situés en position κ. (fig. 33). Il en est d'ailleurs de même de l'hexabromocyclohexane β.

La symétrie des autres isomères est moins importante.
Leurs structures, également déterminées par BASTIANSEN et coll. sont les suivantes :

Isomère α : $\varepsilon\ \varepsilon\ \kappa\ \kappa\ \kappa\ \kappa$

Isomère γ : $\varepsilon\ \varepsilon\ \varepsilon\ \kappa\ \kappa\ \kappa$

Isomère δ : $\varepsilon\ \kappa\ \kappa\ \kappa\ \kappa\ \kappa$

Isomère ε : $\varepsilon\ \kappa\ \kappa\ \varepsilon\ \kappa\ \kappa$

...

(*) Nous tenons à remercier vivement à cette occasion M. THIESSE, Directeur du Laboratoire Central.

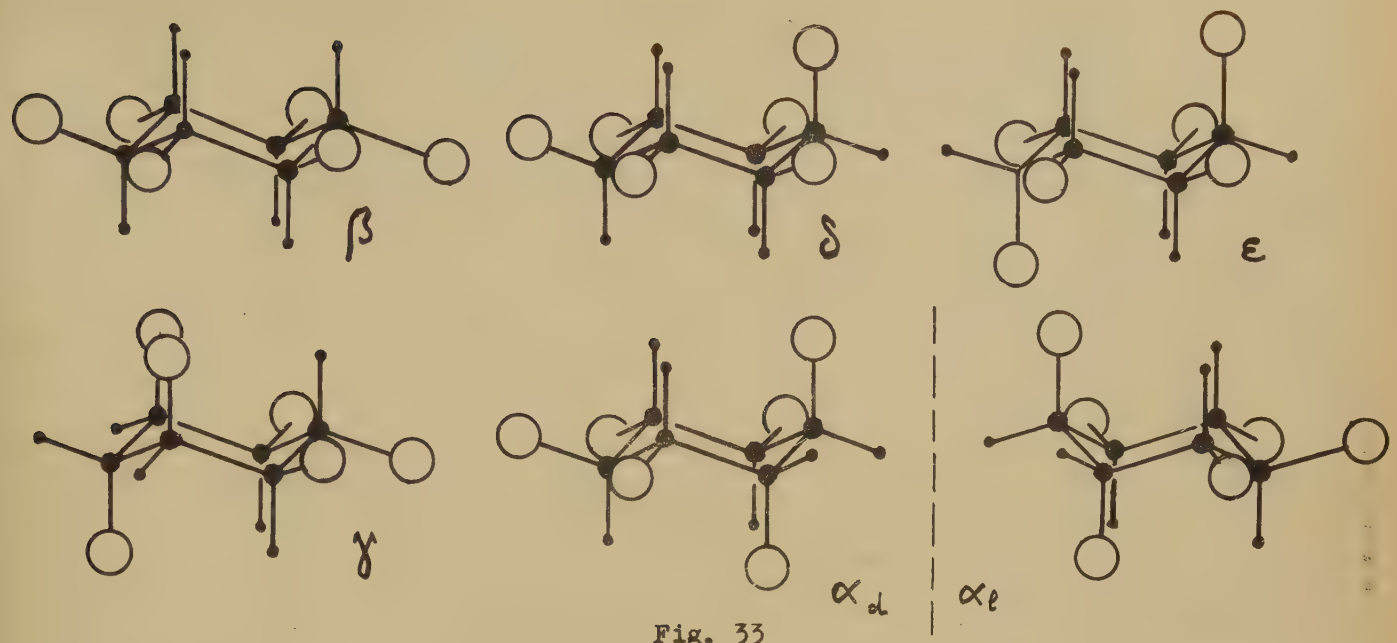


Fig. 33

La configuration du γ avait d'ailleurs été déjà fixée par diffraction électronique sur les cristaux par BIJVOET et coll. [9, 104].

L'isomère α est optiquement dédoublable et a été effectivement séparé (Cf. CRISTOL [18] ainsi que HASSEL et WANG LUND [44]). Enfin, les différentes structures ont été confirmées par NORMAN [78] par la méthode de WEISSENBERG, ainsi que par HETLAND [47] et AMBLE et HASSEL [2] par la mesure de leurs moments dipolaires.

L'hypothèse de répulsions entre les atomes de chlore, supposés chargés négativement, montre que l'énergie de formation de ces molécules va en croissant dans l'ordre suivant :

$$\alpha < \beta < \varepsilon < \delta < \gamma$$

pendant que la stabilité décroît(*). Peut-être serait-il utile pour une étude plus précise de considérer également les autres atomes comme chargés.

Etude spectrale -

Nous reproduisons les spectres infrarouges que nous avons obtenus. Ils ont été pris soit à l'état de solution, soit sous forme de couche fondue et refroidie. Dans les deux cas, les résultats sont les mêmes, sauf pour l'isomère β, pour lequel la seconde technique n'a pu être utilisée, car il est très volatil au voisinage de son point de fusion. Les spectres de poudre enregistrés avec ce composé présentent un fort effet Christiansen, qui change leur aspect et diminue la résolution. Aussi avons nous également reproduit les spectres de

...

(*)Communication particulière du Prof. R. MECKE.

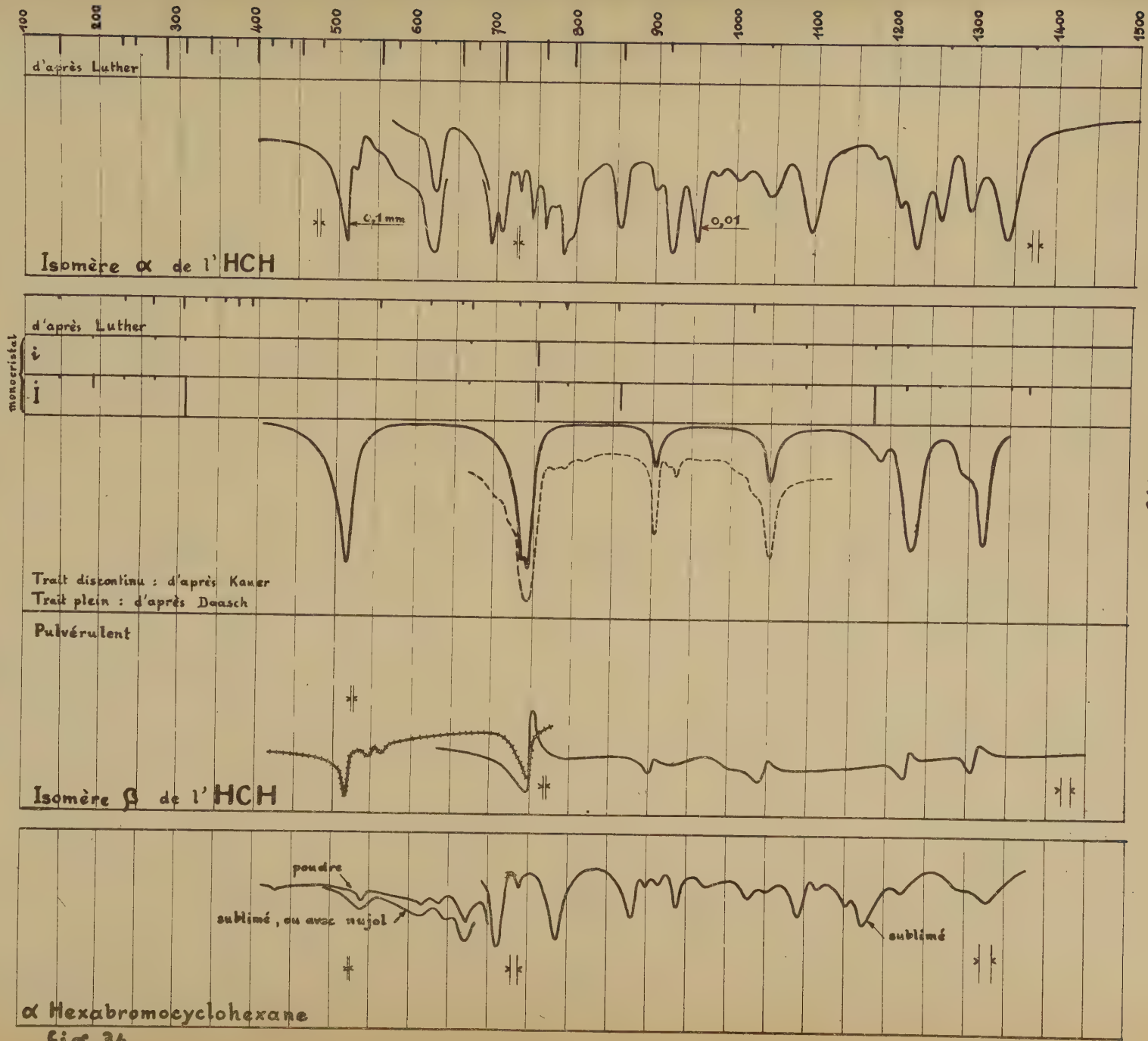

100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
d'après Luther
0,1 mm
0,01
Isomère α de l'HCH
d'après Luther
monocristal
i
I
Trait discontinu : d'après Kauer
Trait plein : d'après Daasch
Pulvérulent
Isomère β de l'HCH
poudre
sublimé, ou avec nujol
sublimé
α Hexabromocyclohexane

fig. 34 -

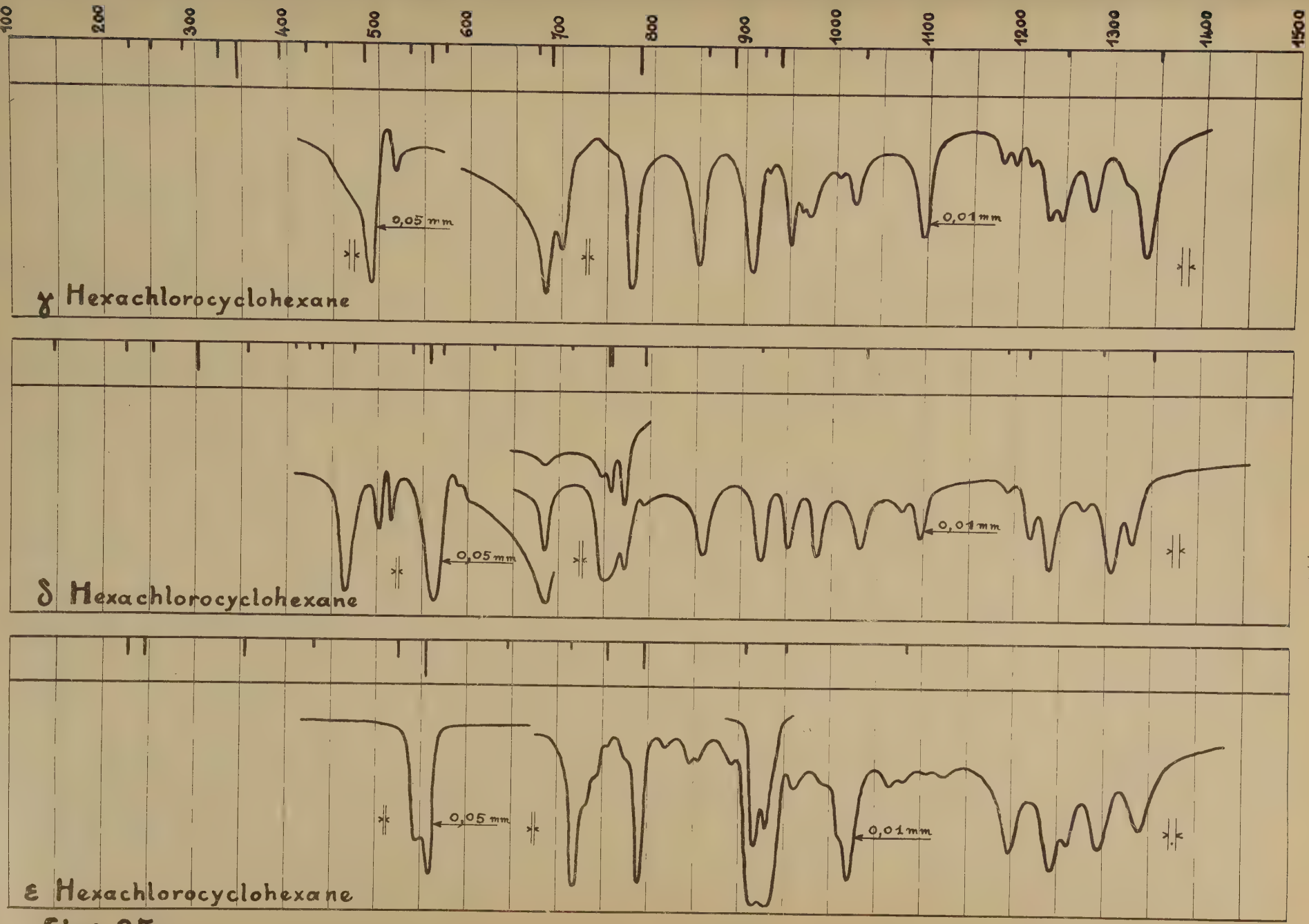

100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
0,05 mm
0,01 mm
γ Hexachlorocyclohexane
0,05 mm
0,01 mm
δ Hexachlorocyclohexane
0,05 mm
0,01 mm
ε Hexachlorocyclohexane

fig. 35 -

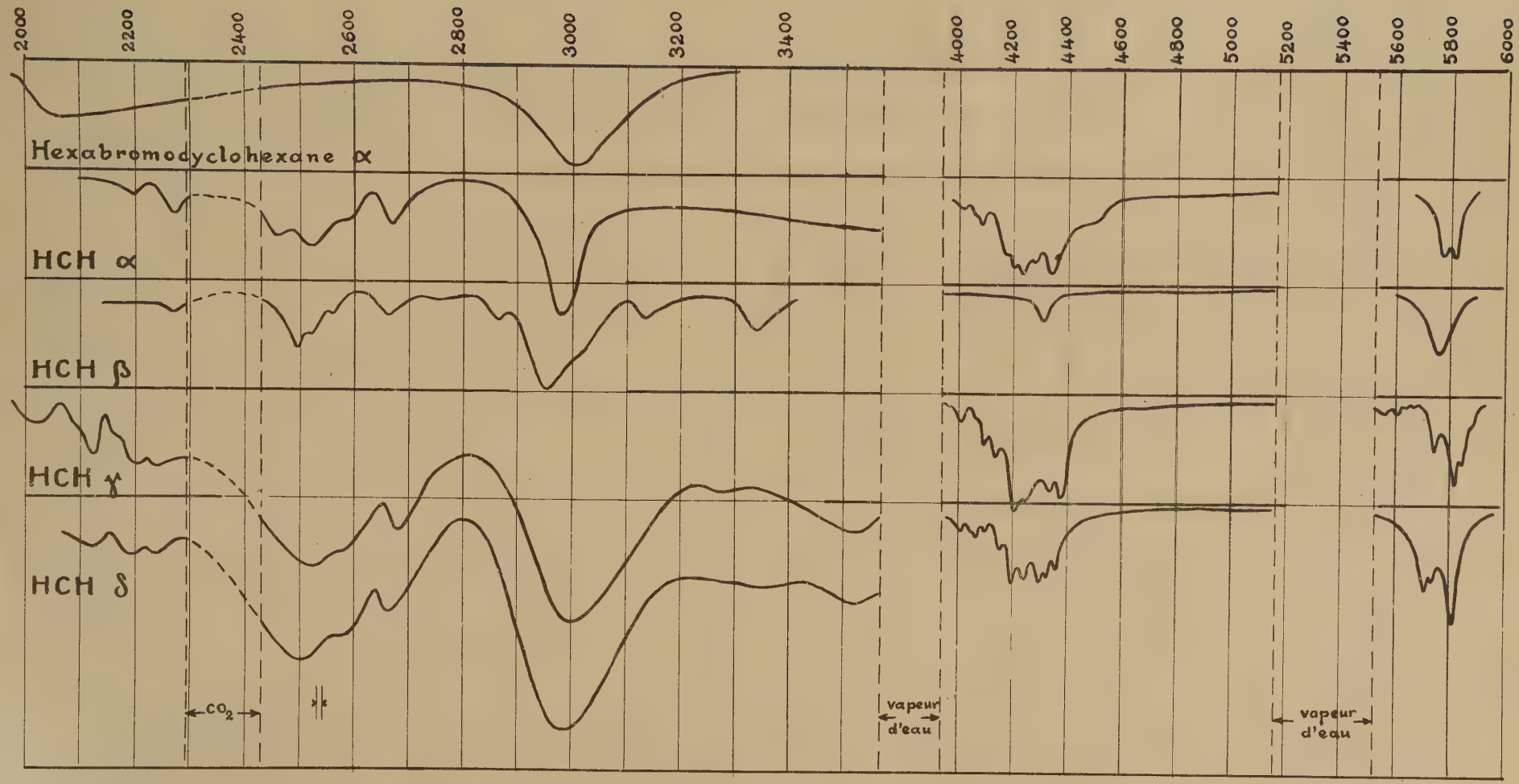

2000
2200
2400
2600
2800
3000
3200
3400
4000
4200
4400
4600
4800
5000
5200
5400
5600
5800
6000
Hexabromocyclohexane α
HCH α
HCH β
HCH γ
HCH δ
CO_2
vapeur d'eau
vapeur d'eau

Fig. 36 -

$C_6H_6Br_6$ α	$C_6H_6Cl_6$ α		$C_6H_6Cl_6$ β				
Infrarouge	Infrarouge	Raman [68]	Raman [68]	Raman (monocr.)		Infrar.	Interpr.
				I	i		
		152 (1)					
		228 (1)					
		245 (1)		46	(8)	(8)	osc. externes
		284 (4)		56,5	(3)	–	
		308 (2)		99,5	(4)	–	α (E_u)?
		340 (2)					
		372 (1)	145 (1)	145	(0)	–	α (A_{1g})
		398 (3)		190,5	(3)	(0)	α (E_g)
		415 (1)	230 (1)	230	(0)	–	m_{c-cl} (A_{1g})
		438 (1)	266 (2)	268	(½)	(½)	e_{c-cl} (E_g)
		454 (2)	305 (3)	308	(10)	(0)	m_{c-cl} (E_g)
433 tf	511 m	480 (1)	332 (1)				
	523 f	526 (1)?	357 (1)				
	545 ép	554 (3)	374 (2)				
	570 ép	576 (1)	392 (2)				
540 f	622 m	619 (½)	458 (½)				
		656 (3)	553 (2)			515 F	α (A_{2u})
	692 F	675 (1)	617 (1)			548 f	
618 m	706 F	708 (5)	657 (1)			562 f	
638 f	720 tf		670 (2)	670	(0)	–	Δ_{c-cl} (A_{1g})
675 F	729 f		730 (1)			745 F	Δ_{c-cl} (A_{2u} E_u)
	746 m		755 (1)	753,5	(5)	(6)	776 tf	Δ_{c-cl} (E_g)
	762 m	760 (2)	790 (2)	790	(0)	–	787 tf	Δ_{cy} (A_{1g})
709 TF	785 TF	795 (3)					814 tf	
	795	857 (2)						
785 m	854 F		856 (2)	859,5	(7)	–		Δ_{cy} (E_g)
	900 f		908 (½)				905 m	Δ_{cy} (E_u)
880 m	921 TF	914 (1)					921 tf	
897 tf							931 f	
916 tf							1011 f	
939 m	952 F						1028 f	
972 tf	977 tf		1027 (2)				1048 m	comb.
1026 f	1003 f							
1049 f	1042 m	1039 (½)		1093	(1)	(1)		comb.
1081 m	1097 TF	1263 (1)		1181	(10)	(1)	1192 f	e_{CH} (E_g)
1115 tf	1178 f			1220	(1)	(0)	1230 F	e_{CH} (E_u)
1152 F	1207 m			1260,5	(0)	–		
1172 TF	1229 TF						1280 m	m_{CH} (E_u).
1222 f	1260 F	1263 (1)		1299	(0)	–		
1292 F	1293 F						1317 F	m_{CH} (A_{2u})
1326 TF	1340 TF							
		1371 (0)?						
	2200 f			1352	(1)	–		m_{CH} (E_g)
	2270 f			1375	(2)	–		m_{CH} (A_{1g})
	2460 m							
	2520 m							
	2585 f							
	2670 f						2495 m	
		2867 (1)					2515 m	
3003 m	2980 F	2988 (0)					2660 m	
							2870 f	
	4320						2950 F	Δ_{CH}
							3133 f	
							3336 m	

Tableau 30.

$C_6H_6Cl_6$ γ				$C_6H_6Cl_6$ δ				$C_6H_6Cl_6$ ε			
Raman [68]		Infrarouge		Raman [68]		Infrarouge		Raman [68]		Infrarouge	
229	(1)			144	(1)			228	(1)		
253	(1)			226	(1)			247	(1)		
287	(1)			255	(1)			356	(1)		
326	(2)			302	(3)			431	(0)		
344	(4)			358	(1)			524	(1)		
392	(2)			411	(½)					547	F
421	(1)			425	(½)			556	(3)	560	F
442	(½)			438	(½)			645	(0)		
484	(2)	491	TF	474	(1)	467	F	714	(0)	716	TF
		515	f			503	m			730	ép.
535	(1)			538	(1)	516	m			742	tf
558	(2)			557	(2)	564	F	755	(1)	755	tf
573	(1)			572	(1)	591	ép			772	ép
676	(1)	684	TF			600	ép	796	(2)	790	TF
689	(2)			629	(½)					818	f
		700	F			687	m			846	f
786	(3)	779	TF	714	(0)?					891	f
				756	(2)	755	F	907	(0)		
		849	TF	793	(2)	772	F			916	TF
858	(1)					796	f			929	TF
887	(2)					859	m	951	(0)	960	m
		910	TF							995	f
919	(1)	926	f	922	(½)	921	m			1011	ép
937	(2)	952	F			952	m				
		964	m			984	m			1022	TF
		972	m	1037	(1)	1033	m			1067	f
		1003	f			1077	f	1084	(0)	1082	f
1031	(1)	1023	m	1092	(½)?	1097	m			1104	f
1099	(1)	1097	F			1193	f			1127	f
		1182	f	1215	(1)	1217	m				
		1197	f			1238	F			1198	F
		1214	f	1295	(½)	1276	f			1242	F
		1232	m			1306	F			1261	F
1247	(½)	1247	m	1350	(1)	1329	m			1295	F
		1280	m							1340	F
1348	(1)	1338	F								
						2500	m				
		2000	f			2570	m				
		2035	f			2660	m				
		2120	m			2985	F				
		2160	f								
		2200	f			4300	m				
		2235	f								
		2510	F								
		2580	m								
2645	(0)	2680	m								
2692	(0)	3000	TF								
		4320	F								
		5900	m								

Tableau 31 –

KAUER, DUVALL et ALQUIST [48] et de DAASCH [19] . Ces auteurs ont en même temps étudié les autres isomères, mais nos spectres sont parfois un peu plus détaillés, surtout dans le proche infrarouge (fig. 34, 35 et 36, tableaux 30 et 31).

Les spectres Raman sont ceux obtenus par LUTHER et coll., en solution dans le tétrahydrofuranne [68] .

Isomère β

Il cristallise dans le système cubique, avec 4 molécules à la maille, et fait partie du groupe spatial T_6^h. L'absence de raies de diffusion dans le spectre de LUTHER, pour la région de 1050 à 1400 cm^{-1}, laisse supposer que ce résultat est incomplet, par suite d'effet Tyndall, fréquent avec de telles substances, ou pour toute autre cause. Nous avons alors préparé des monocristaux, par évaporation lente d'une solution acétonique de l'isomère β obtenu par chromatographie et que nous avions purifié avec soin. Ces cristaux sont d'ailleurs assez délicats à obtenir et à conserver, à cause de leur grande sensibilité aux chocs et aux variations de température.

Le spectre Raman a ainsi pu être pris, sans les inconvénients dus au solvant. En même temps, ont été évaluées les polarisations des différentes raies(*). Sur la figure 34 et le tableau 30, l se rapporte au vecteur électrique normal au faisceau incident, et i au vecteur électrique parallèle à ce dernier.

On sait que pour les cristaux organiques, les fréquences des oscillations internes sont sensiblement les mêmes que celles des molécules libres, le couplage entre celles-ci étant suffisamment lâche pour ne pas introduire de perturbation appréciable. La lumière incidente étant parallèle à un axe ternaire, la symétrie et l'activité des différentes oscillations sont les suivantes [17] :

a_{1g} (Ra. - pol. $\rho = 0$)	e_g (Ra. dép. $\rho = 2$)	f_g (Ra. $\rho = 0,4$)
a_{1u} (interdite)	e_u (interdite)	f_u (infrarouge)

Cette symétrie est définie par rapport aux éléments du cristal. Les polarisations mesurées ne nous seront donc pas d'un grand secours pour la détermination des fondamentales de la molécule libre. Il est à remarquer pourtant que toutes les raies sont fortement polarisées, sauf la vibration symétrique C-Cl à 753,5 cm^{-1} .

Si on considère maintenant la molécule isolée, et ses propres éléments de symétrie, ses oscillations peuvent se répartir suivant les types qui nous sont familiers (tableau 32).

Nous allons donner une interprétation basée en partie sur la comparaison avec des spectres de molécules semblables.

$m_{CH}(A_{1g})$ et (E_g) se situent à 1375 et 1352 cm^{-1}, $m_{CH}(A_{2u})$ et (E_u) à 1317 et 1280

...

(*) Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à M.le Prof.J.P.MATHIEU et à M. PESTEIL pour l'obtention de ces spectres.

Types d'oscillations	A_{1g} (Ra.)	A_{1u} (int.)	A_{2g} (int.)	A_{2u} (IR.)	E_g (Ra.)	E_u (IR.)
Vibration de valence . . . Δ_{CH} . .	1			1	1	1
Déformation méridienne . . . m_{CH} . .	1			1	1	1
Déformation gauche . . . . e_{CH} . .		1	1		1	1
Vibration du cycle . . . . Δ_{cy} . .	1	1			1	1
Vibration de valence . . . Δ_{Cl} . .	1			1	1	1
Déformation méridienne . . . m_{Cl} . .	1			1	1	1
Déformation gauche . . . . e_{Cl} . .		1	1		1	1
Déformation du cycle . . . α_{cy} . .	1			1	1	1

Tableau 32 - Oscillations de l'hexachlorocyclohexane β.

Les déformations gauches $e_{CH}(E_g)$ et (E_u) sont un peu plus lentes à 1220 et 1181 cm^{-1}. Les groupes m_{CH} et e_{CH} auraient pu être échangés. Nous les avons ainsi placés par analogie avec le cyclohexane. Nous avons ensuite à situer de 1100 à 600 les raies de diffusion $\Delta_{cy}(E_g)$, $\Delta_{cy}(A_{1g})$, $\Delta_{C-Cl}(E_g)$ et $\Delta_{C-Cl}(A_{1g})$. Le spectre du monocristal ne présente que 2 raies importantes et 2 faibles, alors que celui de la solution en a davantage. Nous sommes conduit à penser qu'avec le cristal, l'un des modes de symétrie des vibrations de la molécule donne des raies beaucoup moins intenses que l'autre. Les 4 molécules de la maille ont des axes parallèles aux 4 axes ternaires; la lumière incidente ayant la direction de l'un de ces axes, l'une des molécules joue un rôle différent des 3 autres, et l'on peut vérifier, par la considération du tenseur de polarisabilité, que, dans ces conditions, les oscillations E_g de la molécule doivent être beaucoup plus intenses que les A_{1g}. Nous identifierons donc les raies de la manière suivante :

$$\Delta_{C-Cl}(E_g) = 753{,}5 \qquad \Delta_{C-Cl}(A_{1g}) = 670$$

$$\Delta_{cy}(E_g) = 859{,}5 \qquad \Delta_{cy}(A_{1g}) = 790$$

En absorption, on prévoit les trois vibrations $\Delta_{cy}(E_u)$, $\Delta_{C-Cl}(E_u)$ et $\Delta_{C-Cl}(A_{2u})$. Les deux dernières se placent très probablement sur la bande de 745 cm^{-1}, qui se dédouble légèrement. La première est à 905. Quant à la bande observée à 1048, elle est sans doute la combinaison : 308 + 745 = 1053 de symétrie $E_g + A_{2u}$ (ou E_u) = E_u (ou $A_{2u} + E_u$). On ne peut observer les bandes infrarouges dues à $\alpha_{cy}(E_u)$ ou aux déformations des angles C-C-Cl, car leurs fréquences sont trop basses, mais $\alpha_{cy}(A_{2u})$ se trouve à 515 cm^{-1}.

Les 5 oscillations Raman suivantes :

$m_{C-Cl}(E_g)$ $\quad e_{C-Cl}(E_g)$ $\quad m_{C-Cl}(A_{1g})$ $\quad \alpha(E_g)$ $\quad \alpha(A_{1g})$

peuvent être situées aux positions suivantes :

<u>308</u> $\quad$ 268 $\quad$ 230 $\quad$ <u>190,5</u> $\quad$ 145

...

Les deux plus fortes correspondent à des vibrations E_g de la molécule dans le monocristal. D'autre part $\alpha(A_{1g})$ et $\alpha(E_g)$ sont certainement plus lentes que $m_{C-Cl}(A_{1g})$ et $m_{C-Cl}(E_g)$, puisque dans les premières, les atomes de chlore sont en phase avec ceux de carbone, alors qu'ils sont en opposition dans les secondes (fig.37). Seul subsiste un doute entre $e_{C-Cl}(E_g)$ et $m_{C-Cl}(A_{1g})$, qui pourrait être levé par l'étude des polarisations des raies de la solution.

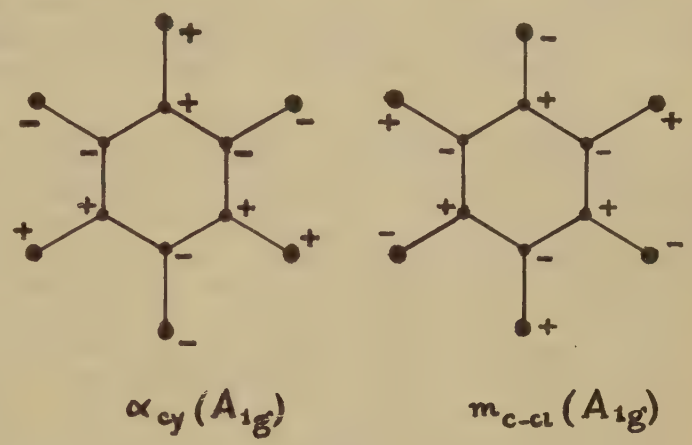


Fig. 37

De plus, une raie peut être interprétée comme combinaison:

$1093 \approx 230 + 859{,}5$

de symétrie $A_{1g} + E_g = E_g$

et la connaissance des 4 fondamentales infrarouges ignorées permettrait sans doute d'en expliquer d'autres.

Enfin, les trois raies observées au dessous de 100 cm^{-1} correspondent à des oscillations externes du cristal.

En un mot, les niveaux d'énergie attendus pour l'HCH β de symétrie D_{3d}, semblent fournir une interprétation satisfaisante des principales données spectrales.

Isomère ε -

On peut s'attendre, d'après les spectres relativement simples de cet isomère, à une certaine symétrie. Le groupe C_{2h}, établi par les autres méthodes d'investigation, permet de prévoir les fondamentales portées sur le tableau suivant :

Types d'oscillations	Raman		Infrarouge	
	A_g	B_g	A_u	B_u
Déformations gauches : e_{C-Cl_κ}	1	1	1	1
Déformations gauches : e_{C-Cl_ε}		1	1	
Déformations méridiennes : m_{C-Cl_κ}	1	1	1	1
Déformations méridiennes : m_{C-Cl_ε}	1			1
Déformations des angles C-C-C du cycle: α_{cy}	2	1	1	2
Vibrations de valence : Δ_{C-Cl_κ}	1	1	1	1
Vibrations de valence : $\Delta_{C-Cl_\varepsilon}$	1			1
Vibrations des valences CC du cycle: Δ_{cy}	2	1	2	1
Déformations gauches : e_{CH_κ}	1	1	1	1
Déformations gauches : e_{CH_ε}		1	1	
Déformations méridiennes : m_{CH_κ}	1	1	1	1
Déformations méridiennes : m_{CH_ε}	1			1
Vibrations de valence : Δ_{CH_ε}	1	1	1	1
Vibrations de valence : Δ_{CH_κ}	1			1

Tableau 33 - Classement des vibrations de l'HCH ε

Le spectre Raman de LUTHER et coll. semble incomplet au dessus de 1000 cm^{-1} ; en particulier, on n'y distingue aucune des 6 oscillations m_{CH} et e_{CH} actives en diffusion. Nous attendons également 6 déformations de ces types en infrarouge, et nous observons 5 maxima d'absorption (1198-1242-1261-1295-1340); les trois premiers correspondent probablement au type **e**, les autres au type **m**.

Nous considérerons d'un seul bloc les vibrations du cycle (Δ_{cy}) et celles des liaisons C-Cl (Δ_{C-Cl}). Les nombres prévus sont de 6 pour l'infrarouge et 6 pour le Raman. On constate 5 fortes bandes infrarouges entre 600 et 1050 cm^{-1} (720-790-915-925-1020 dont plusieurs sont faibles). Dans ce domaine, il nous en manque donc une, mais il en existe deux autres un peu plus basses (547 et 560). Quant au spectre Raman, il présente 5 raies seulement (645-755-796-907-951) dans le même domaine, si l'on observe que les deux faibles raies 714 et 1084 sont probablement une harmonique et une combinaison : 356 x 2 et 524 + 556. Mais nous avons également ici deux fréquences de diffusion plus basses : 524 et 556.

Manifestement, nous devons avoir recours aux positions voisines de 550 pour situer nos fondamentales, et nous allons le justifier en faisant appel aux différents couplages possibles.

Les déformations $\alpha(A_g)$ du cycle ressemblent à $\alpha(A_{1g})$ et à $\alpha(E_g^a)$ du cyclohexane situées à 384 et 426. On les attendrait donc dans ces parages. Mais on voit facilement sur la figure 38 qu'elles ne peuvent être considérées indépendamment de la vibration $\Delta_{C-Cl_x}(A_g)$. Les directions des mouvements des chlores et des carbones liés sont en effet voisines dans les 3 oscillations. Chacune des deux coordonnées normales $\alpha_1(A_g)$ et $\Delta_{C-Cl_x}(A_g)$ contiendra une part importante des deux coordonnées symétriques et les deux fréquences seront évidemment rapprochées l'une de l'autre. Il en sera de même pour les coordonnées normales $\alpha_2(A_g)$ et $\Delta_{C-Cl_x}(A_g)$. Nous placerons cette dernière à 556 cm^{-1}, tandis que 524 est probablement α_2, et 431, α_1 .

La vibration $\Delta_{C-Cl_z}(A_g)$ par contre, ne paraît pas se coupler d'une manière appréciable. Quant à la troisième raie Raman $\Delta_{C-Cl_x}(B_g)$, elle est à rapprocher de $\Delta_3(B_g)$; elle sera donc plutôt accélérée et se situera à 755, alors que $\Delta_{C-Cl_z}(A_g)$ sera à 645.

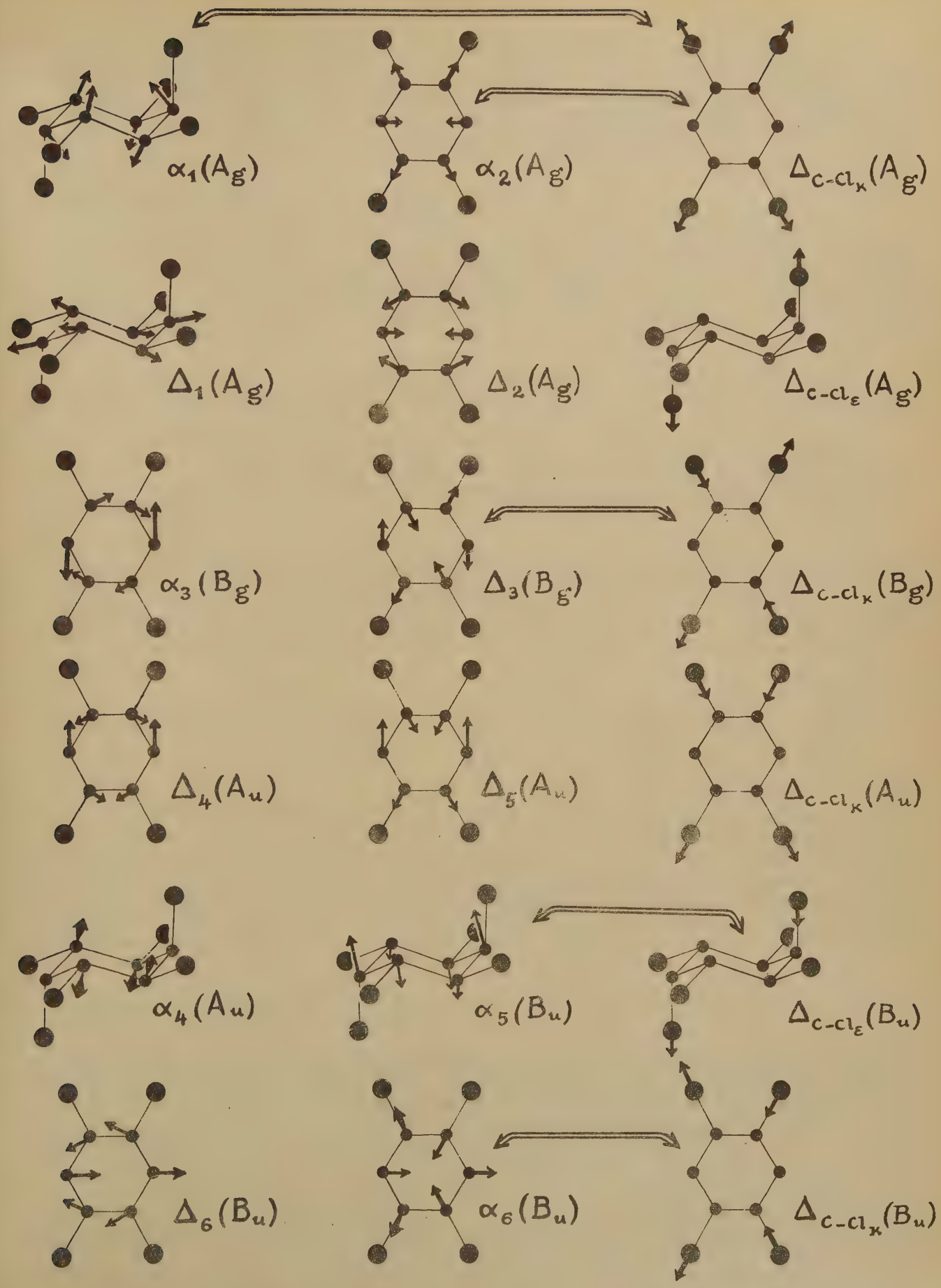
Il reste les trois positions 796, 907 et 951 pour les trois vibrations Δ du cycle.

Dans l'infrarouge, un raisonnement semblable peut être fait : $\Delta_{C-Cl_z}(B_u)$ est abaissée par rapport à une fréquence C-Cl classique, parce qu'elle se couple avec $\alpha_5(B_u)$, l'analogue de la très basse oscillation $\alpha(E_u)$ du cyclohexane (238 cm^{-1}). Sa place est donc à 560 cm^{-1}, sa voisine 540 étant certainement $\alpha_6(B_u)$, la vibration dérivée de $\alpha(A_{2u})$ du cyclohexane à 527. Le mouvement $\alpha_6(B_u)$ pourrait être rapproché de $\Delta_{C-Cl_x}(B_u)$ que nous situons à 720.

Quant à $\Delta_{C-Cl_x}(A_u)$, c'est avec une vibration de la chaîne qu'elle interfère : $\Delta_5(A_u)$. Elle est donc élevée à 790. Il nous reste les trois bandes 915, 925 et 1020 pour interpréter les trois vibrations de la chaîne.

Le domaine inférieur à 650 cm^{-1} comprend les 6 pulsations du cycle du type α et les 12 déformations angulaires des liaisons C-Cl, qui doivent d'ailleurs donner lieu également à de nombreux couplages. Les 5 raies Raman sont insuffisantes, en regard des 9 oscillations prévues actives en diffusion.

...



g.38 - Oscillations α_{cy}, Δ_{cy} et Δ_{c-cl} de l'HCH ε.

En résumé, les spectres de l'isomère ε, pour la région inférieure à 20 μ, sont parfaitement compatibles avec la symétrie C_{2h}. Ils nous ont permis de plus de mettre en évidence l'élargissement et même le chevauchement des trois domaines des déformations du cycle, des vibrations C-Cl, et des vibrations du cycle, qui se trouvaient bien séparés dans l'isomère β.

Hexachlorocyclohexanes α, γ et δ.

La remarque que nous venons de faire sur l'ε s'applique a fortiori aux trois autres isomères, respectivement de symétrie C2 (α), ou de symétrie C_s (γ et δ), et il serait téméraire de tenter toute attribution, ou même d'essayer de classer les oscillations fondamentales. Les seules remarques possibles sont les suivantes :

1° - On observe de fréquentes concordances entre infrarouge et Raman malgré l'imperfection de ces derniers spectres.

2° - Dans tous ces produits, on constate un domaine constant d'absorption, de 1200 à 1350 cm^{-1}, provenant des déformations angulaires des liaisons CH. L'absence de bandes de nombre d'onde supérieur à 1350 confirme l'absence de groupements CH_2.

3° - Les spectres infrarouges présentent des différences suffisantes pour permettre le dosage d'un mélange technique d'hexachlorocyclohexanes. Nous avons effectué de tels dosages suivant des méthodes connues [19, 101] sur des mélanges préparés d'avance. La précision s'est montrée de 2 à 3 %, à condition que les mélanges ne contiennent que des HCH. Voici quelques bandes-clé utilisables :

Isomères	α	β	γ	δ	ε
Bandes indiquées par DAASCH :	795	743	{688 / 847	756	716
Autres bandes possibles :	622	-id-	491	467	545

La dernière ligne nécessiterait un prisme de bromure de potassium, mais permettrait probablement un dosage plus précis, à condition de tenir compte des radiations diffusées, plus importantes aux faibles fréquences. Comme solvant, on pourrait utiliser le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, ou de préférence le dioxane, dans lequel les 5 isomères sont solubles. Il faudrait alors remplacer, pour α, la bande de 622 par celle de 795. Dans ces conditions, un seul spectre suffirait pour faire un dosage complet.

Hexabromocyclohexane α (ou HBH)

La préparation de cette substance a été réalisée par addition de brome au benzène, suivant une méthode déjà préconisée [73, 81] . La quantité obtenue était malheureusement trop faible pour procéder à une cristallisation fractionnée, et nous n'avons pu séparer l'isomère β, le seul signalé en dehors de α. Le produit obtenu par recristallisation fondait à 212°.

Nous avons pris le spectre à l'état de poudre sèche ou de pâte à base de nujol. Les résultats sont reportés sur la figure 34 et le tableau 30. Une comparaison peut être faite avec le spectre infrarouge de l'HCH α, et nous avons

...

marqué les bandes qui se correspondent [57] . Cette analogie, bien que très arbitraire, permet de constater que le nombre de maxima est le même, leur ordre et leurs intensités également assez semblables(x). Il y a donc tout lieu de penser que l'HBH dénommé α par les chimistes comme ayant été isolé le premier, présente aussi la structure εε κκκκ .

Remarquons enfin que l'HBH dénommé β pour une raison analogue à celle qui précède, étudié aux rayons X par HENDRICKS [45] et DICKINSON et BILICKE [22] , présente la même structure que l'HCH β , c'est-à-dire κκκκκκ .

Conclusion

Pour les dérivés hexasubstitués, tout équilibre analogue à celui du cyclohexane, des mono- ou des disubstitués doit être éliminé ici, puisque l'inversion conduisant d'une forme en chaise à sa symétrique, donnerait des configurations moins stables. Toutefois, il y a une exception : l'isomère γ est son propre inverse. Serait-ce là une explication de son bas point de fusion, peut-être même de ses propriétés physiologiques ?

(x) Il est à noter que les spectres de l'hexabromocyclohexane ont été obtenus avec un appareil assez peu dispersif, et surtout que nous n'avons pu préparer de couche fondue, ce produit s'évaporant presque instantanément après sa fusion.

S O M M A I R E

Au cours d'un rappel de la théorie du calcul des vibrations moléculaires, nous mettons en évidence au moyen de quelques formules nouvelles, l'influence des différents facteurs sur les fréquences de vibration : configuration géométrique de la molécule, masse des atomes, fonction potentielle. Nous donnons, de la matrice des constantes de force, une expression générale qui met en évidence les paramètres indéterminés et nous écrivons les coordonnées normales correspondantes. Nous proposons également une méthode simple de calcul, par itération, d'une solution approchée pour le potentiel moléculaire exprimé comme fonction quadratique des coordonnées de déformation de valence. Cette solution, dite "de rigidité progressive", est discutée, et une méthode de correction est donnée pour le cas où les interactions entre vibrations d'un même mode sont importantes.

Une application des calculs de vibration est faite au cyclohexane supposé de symétrie D_{3d}. L'identification des oscillations totalement symétriques, actives en diffusion, permet une détermination approchée du potentiel. Nous pouvons alors évaluer approximativement les autres fréquences fondamentales de vibration et interpréter les spectres. Ce résultat est confirmé à l'aide du spectre infrarouge de la vapeur, de l'explication d'un grand nombre d'harmoniques et de combinaisons, et de considérations sur l'intensité des bandes d'absorption. Reprenant alors le problème en sens inverse, nous fixons avec plus de précision les principales constantes de force. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles habituellement admises pour les hydrocarbures aliphatiques saturés. Le cyclohexane ne présente donc aucune anomalie quant à l'état électronique de ses atomes de carbone.

Les dérivés monosubstitués suivants : $C_6H_{11}D$, $C_6H_{11}F$, $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, $C_6H_{11}I$, $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{11}CH_3$ ont été préparés et sont étudiés dans l'infrarouge sous forme de liquides, en solution, et pour 5 d'entre eux, à l'état de vapeur. Un calcul de perturbation permet d'interpréter entièrement les spectres du deutérocyclohexane, et de prouver la présence des deux formes ε et κ prévues. Il devient alors nécessaire d'admettre l'existence d'un équilibre entre ces deux isomères, le passage de l'un à l'autre s'effectuant par l'intermédiaire d'une forme en bateau instable.

La présence de deux isomères est également certaine pour 3 des dérivés halogénés liquides, et possible pour $C_6H_{11}F$ et $C_6H_{11}OH$. En revanche, le méthylcyclohexane n'existerait que sous la forme κ. Cette forme devient d'ailleurs prépondérante ou même unique pour les vapeurs des dérivés halogénés. Ces résultats sont obtenus grâce à l'identification de bandes appartenant, d'une manière certaine, à l'une ou à l'autre structure. Nous avons discuté dans ce but les bandes de vibration C-X, et surtout la forme des enveloppes de nombreuses bandes de la vapeur. Il semble également qu'il y ait variation de la proportion des deux isomères avec la dilution des solutions. Les spectres de ces dérivés sont interprétés dans la mesure du possible. En particulier les déformations gauches des groupements CH_2 et les vibrations de la chaîne sont fixées en accord avec les résultats du cyclohexane.

...

Nous étudions ensuite quelques dérivés disubstitués à l'état liquide ou cristallisé suivant le cas, ainsi qu'en solution. Les 1.2. dichloro- et 1.2. dibromocyclohexane sont probablement un mélange des deux formes εε et κκ. Il en est de même des trans 1.4. dichloro- et trans 1.4. dibromocyclohexane. Il faut donc encore admettre pour ces composés, à l'état liquide ou en solution, un équilibre analogue à celui des dérivés monosubstitués et probablement du cyclohexane lui-même.

Dans le cas des cis 1.4. dichloro- et cis 1.4. dibromocyclohexane, la seule structure κε, qui est à elle-même sa propre inverse, nous paraît insuffisante à expliquer les données spectrales. Nous suggérons que la forme en bateau intermédiaire dans l'inversion de κε en εκ présente une stabilité comparable aux formes en chaise, et a d'égales chances d'exister.

Enfin parmi les hexachlorocyclohexanes et l'hexabromocyclohexane, que nous avons préparés et dont nous avons enregistré les spectres, seuls peuvent être convenablement interprétés les résultats expérimentaux des isomères β et ε des HCH, et cela en partant de leurs structures connues, κκκκκκ pour le premier, εκκεκκ pour le second. De plus, l'hexabromocyclohexane de point de fusion 212° présente la structure de l'hexachlorocyclohexane α , c'est-à-dire εεκκκκ.

B I B L I O G R A P H I E

1 - H.C. ALLEN, P.C. CROSS et G.W. KING - J. Chem. Phys. 18, 1412, (1950)
2 - E. AMBLE et O. HASSEL - Research 3 Suppl. 52, (1950)
3 - R.M. BADGER et L.R. ZUMWALT - J. Chem. Phys. 6, 711, (1938)
4 - O. BASTIANSEN, Ø ELLEFSEN et O. HASSEL - Acta Chem. Scand. 3, 918, (1949)
5 - E. BAUER - Théorie quantique de la valence - Bull. Soc. Chim. (1934)
6 - P.A.BAJOULINE et coll. - Izvest, Akad.Naouk. S.S.S.R. Otdel Khim.Naouk 7, (1946) et 481, (1949)
7 - C.W. BECKETT, K.S. PITZER et R. SPITZER - J. Amer. Chem. Soc., 69, 2488, (1947)
8 - S. BHAGAVANTAM - Indian J. Phys. 5, 603, (1930)
8a - O. BURKARD - Proc. Ind. Acad 8, 365 (1938)
9 - J.M. BIJVOET - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 67, 777, (1948)
10 - J. CABANNES et A. ROUSSET - Ann. Chim. Physique 19, 229, (1933)
11 - E. CANALS, M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. GASTAUD - Bull. Soc. Chim. 4,2048, (1937)
12 - G.K. CARTER et G. KRON - J. Chem. Phys. 14, 32, (1946)
13 - M. F. CLARKE et L.N. OWEN - J. Chem. Soc. 315, (1949)
14 - J. COOPS, J.W. DIENSKE et A. ATEN - Rec. Trav. Chim., 57, 303 (1938)
15 - J. COOPS, J.W. DIENSKE et W.M. SMIT - Rec. Trav. Chim., 57, 637 (1938)
16 - C.A. COULSON, J. DUCHESNE et C. MANNEBACK - Vol. Comm. V. Henri - Liège (1948)
17 - L. COUTURE et J.P. MATHIEU - Ann. Phys. Paris 3, 521 (1948)
18 - S.J. CRISTOL - J. Amer.Chem. Soc. 71, 1894 (1949)
19 - L.W. DAASCH - Anal. Chemistry 19, 779, (1947)
20 - D.M. DENNISON - Revs. Mod. Phys. 12, 175, (1940)
21 - H.G. DERX - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 41, 312, (1922)
22 - R.G. DICKINSON et C. BILICKE - Proc. Amer. Chem. Soc. 50, 764, (1928)
23 - J. DUCHESNE - Contribution à l'étude des relations entre les forces interatomiques et la structure électronique des molécules polyatomiques - Bruxelles (1952)
24 - J. DUCHESNE et L. BURNELLE - J. Chem. Phys. 19, 1191, (1951)
25 - M.A. ELIACHEVITCH - C.R. Acad. Sci. URSS. 28, 604, (1940)
- Journal Fizitchikoï Khimii 14, 1381, (1940)
26 - M.A. ELIACHEVITCH et B. STEPANOV - C.R. Acad. Sci. URSS. 32, 481, (1941)
27 - J. ELLIS - Phys. Rev. 32, 906, (1928); 33, 27, (1929); 35, 437, (1930)
28 - R. FREYMANN - Structure infrarouge et structure moléculaire - Paris (1947)
29 - A.A. FROST et M. TAMRES - J. Chem. Phys. 15, 383, (1947)
30 - J.J. FOX et A.E. MARTIN - Proc. Roy. Soc. London A 167, 257, (1938)
31 - S. FURBERG et O. HASSEL - Acta Chem. Scand. 4, 597, (1950)
32 - G. GAUTHIER - Thèse Paris (1951)
33 - H. GERDING, E. SMIT et R. WESTRIK - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 61, 561, (1942)
34 - S.L. GERHARD et D.M. DENNISON - Phys. Rev. 43, 197, (1933)
35 - GIVENS et SABY - Rev. Sci. Instrum. 18, 342, (1947)
36 - G. GLOCKLER et Y.Y. TUNG - J. Chem. Phys. 13, 388, (1945)
37 - A.V. GROSSE et C.B. LINN - J. Org. Chem. 3, 26 (1939)
38 - E. HALMÖY et O. HASSEL - Z. Phys. Chem. 16, 234, (1932)
39 - F. HALVERSON - Rev. Mod. Phys. 19, 87, (1947)
40 - M. HARRAND - Diplôme d'Etudes Supérieures - Paris (1946)
41 - O. HASSEL - Tidsskr. f. Kjemi, Bergv. og Metall. 5, 32, (1943)
42 - O. HASSEL et H. KRINGSTAD - Tidsskr. Kjemi, 10, 128, (1930)
43 - O. HASSEL et T. TAARLAND - Tidsskr. Kjemi, 20, 167 (1940)
44 - O. HASSEL et E. WANG LUND - Research (London) 2, 588, (1949)
45 - S.B. HENDRICKS et C. BILICKE - J. Amer. Chem. Soc. 48, 3007 (1926)
46 - G. HERZBERG - Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules - New-York (1945)
47 - E. HETLAND - Acta Chem. Scand. 2, 678, (1948)

...

48 - K.C. KAUER, R.B. DUVALL et F.N. ALQUIST - Industr. Engng. Chem. 10, 1335, (1947)
49 - C.F. KETTERING et W.W. SLEATOR - Physics, 4, 39, (1933)
50 - J.E. KILPATRICK - J. Chem. Phys. 16, 749, (1948)
51 - K.W.F. KOHLRAUSCH, A.W. REITZ et W. STOCKMAIR - Z. Phys. Chem. B.32, 229, (1936)
52 - K.W.F. KOHLRAUSCH et W. STOCKMAIR - Z. Phys. Chem. B. 31, 382, (1936)
53 - K.W.F. KOHLRAUSCH et H. WITTEK - Z. Phys. Chem. B. 48, 177, (1941)
54 -J.KREUZER - Z. Phys. 118, 325 (1941)
55 - G. KRON - J. Chem. Phys. 14, 19 (1946)
Voir aussi R.H. HUGHES et E.B. WILSON Jr.-Rev. Sci. Instrum. 18, 103, (1947)
56 - A. LANGSETH et B. BAK - J. Chem. Phys. 8, 403, (1940)
57 - M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 230, 1756, (1950)
58 - M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 231, 1292, (1950) et 232, 316, (1951)
59 - M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 234, 1150, (1952)
60 - M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 234, 1440, (1952)
61 - M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 235, 154, (1952)
62 - J. LECOMTE et P. LAMBERT - Ann. Phys. Paris 18, 329 (1932)
63 - J. LECOMTE et P. LAMBERT - Comptes Rendus 203, 164, (1936)
64 - U. LIDDEL et C. KASPER - J. Res. Nat. Bur. Standards 11, 599, (1933)
65 - J.W. LINNETT - J. Chem. Phys. 8, 91 (1940)
66 - J.B. LOHMAN, REDING et HORNIG - J. Chem. Phys. 19, 252, (1951)
67 - K. LONSDALE et H. SMITH - Phil. Mag., 28, 614, (1939)
68 - H. LUTHER, F. LAMPE, J. GOUBEAU et B. RODEWALD,- Z. Naturf. 5a, 34 (1950)
69 - A. MACCOLL - Tr. Faraday Soc. 46, 369, (1950)
69a - C. MANNEBACK et J. LECOMTE - J. Phys. Radium 13, 428, (1952)
70 - R. MATHIS, F. BOSSON, G. GAUTHIER et M. LARNAUDIE - J. Phys. Radium, 11, 300, (1950)
71 - R. MATHIS et M. LARNAUDIE - Comptes Rendus 226, 1714, (1948)
72 - R. MECKE et O. VIERLING - Z. Physik 96, 559, (1935)
73 - M.J. MEUNIER - Ann. Chim. Phys. 10, 223, (1887)
74 - S. MORTIMER, R.B. BLODGETT et F. DANIELS - J. Amer. Chem. Soc. 69, 822, (1947)
75 - M. MOUSSERON et R. GRANGER - Comptes Rendus 205, 327, (1937)
76 - P.K. NARAYANASWAMY - Proc. Indian Acad. Sci. 27, 336, (1948)
77 - J.R. NIELSEN et L.H. BERRYMAN - J. Chem. Phys. 17, 659, (1949)
78 - N. NORMAN - Acta Chem. Scand. 4, 251, (1950)
79 - L.J. OOSTERHOFF - Thèse Leiden (1949)
80 - ORGANIC SYNTHESIS. I. p. 183
81 - ORNDORFF et HOWELLS - Amer. Chem. J. 18, 312 (1896)
82 - B. OTTAR - Acta Chem Scand. 1, 521, (1947)
83 - L. PAULING - The Nature of the Chemicals Bond (1940)
84 - L. PAULING et L.O. BROCKWAY - J. Amer. Chem. Soc. 59, 1223, (1937)
85 - T.D. PERRINE et W.C. WHITE - J. Amer. Chem. Soc. 69, 1542, (1947)
86 - D.A. RAMSAY et G.B.B.M. SUTHERLAND - Proc. Roy. Soc. London 190, 245, (1947)
87 - R.S. RASMUSSEN - J. Chem. Phys. 11, 249, (1943)
87a - F.C. ROSLER - Acta Physica Austriaca, 1, 370, (1948)
88 - J.E. ROSENTHAL et G.M. MURPHY - Rev. Mod. Phys. 8, 317, (1936)
89 - R. ROTHSTEIN - Ann. Chim. 14, 461-598, (1930)
90 - H. SACHSE - Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 1363, (1890)
91 - R.E. SLADE - Chemistry and Industry 314, (1945)
92 - H. SPONER et E. TELLER - Rev. Mod. Phys. 13, 75, (1941)
93 - F. STITT - J. Chem. Phys. 7, 297, (1939)
94 - H.A. STUART - Molekulstruktur Berlin (1934)
95 - R. SUHRMANN et P. KLEIN - Z. Phys. Chem. B.50, 23, (1941)
96 - W.J. SVIRBELY et J.J. LANDER - J. Amer. Chem. Soc. 72, 3756, (1950)

...

97 - W.J. TAYLOR et K.S. PITZER - J. Res. Nat. Bur. Standards 38, 1, (1947)
98 - P. TORKINGTON - J. Chem. Phys. 17, 357, (1949)
99 - P. TORKINGTON - J. Chem. Phys. 17, 1026, (1949)
100 - P. TORKINGTON - J. Phys. Chem. 56, 336, (1952)
101 - L.E. TURFTS et R.H. KIMBALL - Rapport non publié -
102 - H.C. UREY et C.A. BRADLEY - Phys. Rev. 38, 1969, (1931)
103 - A.J. VAN BOMMEL, B. STRIJK et J.M. BIJVOET - Proc. Koninkl. Nederland Akad. Wetenschap 53, 47 (1950)
104 - G.W. VAN VLOTEN, C.A. KRUISSINK, B. STRIJK et J.M. BIJVOET - Acta Cryst. 3, 139, (1950)
104a - J. WAGNER - Z. Physik. Chem. B. 45, 69, (1939)
105 - E.B. WILSON - J. Chem. Phys. 7, 1047, (1939); 9, 76 (1941)
106 - E.B. WILSON - J. Chem. Phys. 15, 736, (1947)

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Mécanisme des réactions photochimiques de la haute atmosphère

Vu et approuvé :

Paris, le 13 Avril 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. Chatelet

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean Sarrailh